This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

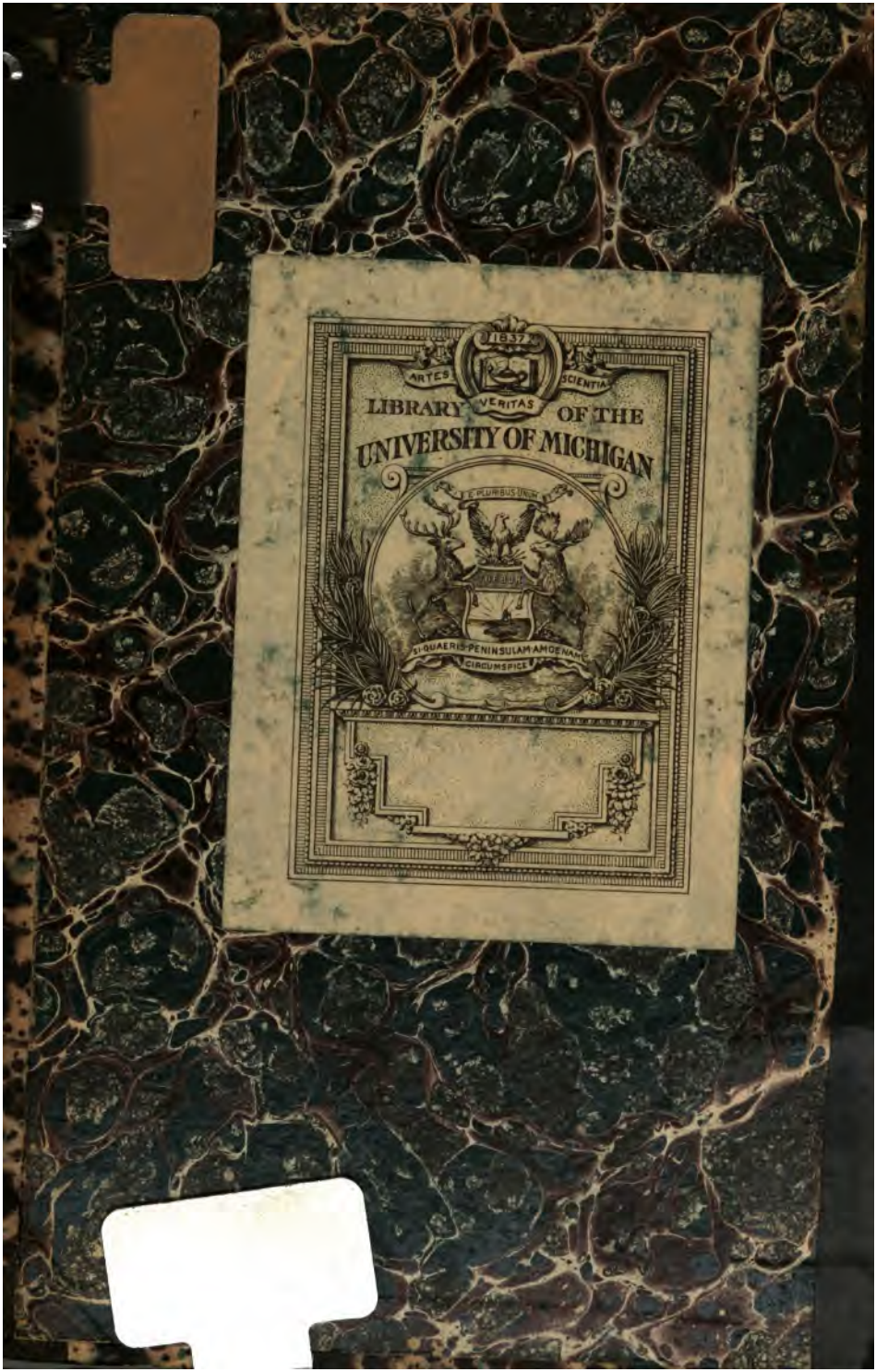
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

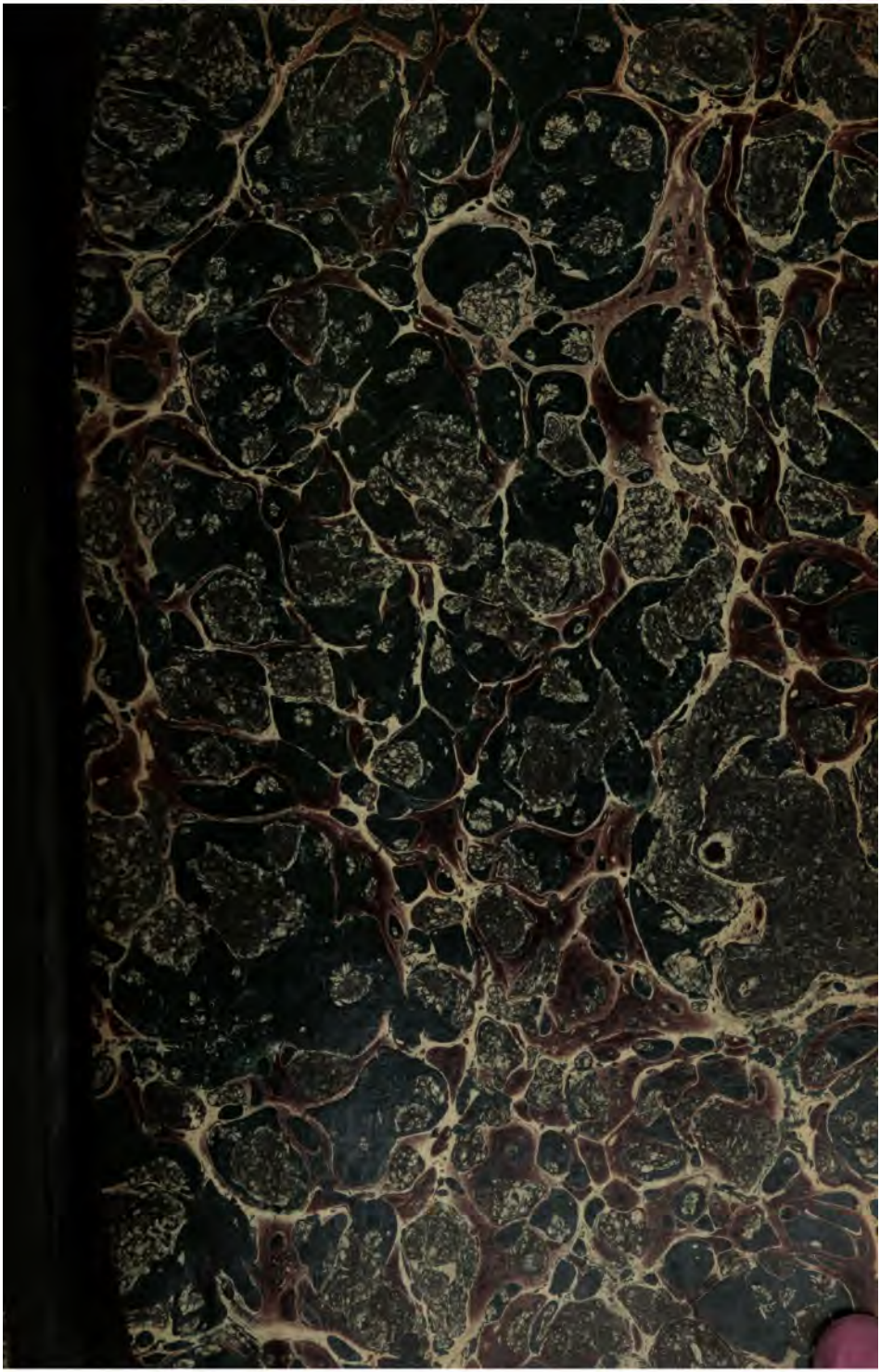
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



~~4.5:2~~
QC
1
.A613

# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

---

BAND CXXXIV.

GENERAL LIBRARY
University of
MICHIGAN

# ANNALEN

DER

# PHYSIK

UND

# CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

VIERZEHNTER BAND.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# ANNALEN

DER

# PHYSIK

UND

# CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTVIERUNDDREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDZEHNTER.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# Inhalt

## des Bandes CXXXIV der Annalen der Physik und Chemie.

### Erstes Stück.


Seite

I. Untersuchung, veranlafst durch eine von Hrn. Holtz erfundene neue elektrische Röhre; von J. C. Poggendorff . . . . . 1

II. Ueber die Polarisation der Wärme von 100° C. und die Bewegung bei der Wärmeleitung; von G. Magnus . . . . . 45

III. Ueber die Mineralien der barytischen Erzgänge von Wittichen in Baden; von Th. Petersen . . . . . 64

IV. Akustische Versuche, die kleinsten Transversalwellen der Flüssigkeiten betreffend; von L. Matthiefsen . . . . . 107

V. Ueber die von Ch. Briot aufgestellte Dispersionstheorie; von R. A. Mees . . . . . 118

VI. Ueber ein neues Photometer zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke von H. Vogel . . . . . 146

VII. Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze (Fortsetzung der früheren Untersuchung) und über Fluorescenzanalyse; von F. Goppelsröder . . . . . 152

VIII. Eine neue Eigenschaft des Wollaston'schen Spiegelprismas; von C. M. Bauernfeind . . . . . 169

IX. Ein neues Spiegelprisma mit constanten Ablenkungswinkeln; von Demselben . . . . . 172

X. Ueber den angeblichen Meteorstein von Baden-Baden . . . . 175



(*Geschlossen am* 9. *Juni* 1868.)

## Zweites Stück.

Seite

I. Ueber den Einfluſs der Wärmeleitung in einem Gase auf die Schallbewegung; von G. Kirchhoff . . . . . 177

II. Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung; von A. Töpler (Fortsetzung) . . . . . 194

V. Erscheinungen am elektrischen Funken S. 194. — VI. Ueber die Zeitdifferenz zwischen dem Ladungs- und Entladungsfunken eines isolirten Leiters S. 203.

III. Ueber eine neue Methode, die Widerstände galvanischer Ketten zu messen; von A. v. Waltenhofen . . . . . 218

IV. Ueber die neue elektromotorische Kraft in dem galvanischen Lichtbogen; von E. Edlund . . . . . 250

V. Ueber einige, auf die parabolische Wurflinien bezügliche geometrische Oerter und ihren Gebrauch zur Bestimmung der Wurfhöhe und Wurfweite; von K. L. Bauer . . . . . 265

VI. Ueber das relative Volum der Verbindungen zweiter Ordnung; von P. Kremers . . . . . 284

VII. Einige Bemerkungen zur »Temperatur« in unserem Tonsystem; von J. Derffel . . . . . 298

VIII. Ueber die Diathermansie des Sylvins (Chlorkaliums); von G. Magnus . . . . . 302

IX. Ueber einen noch wenig untersuchten Fall von Elektricitätsleitung des Glases; von J. C. Poggendorff . . . . . 304

X. Einfache Demonstration des Huyghens'schen Princips; von E. Mach . . . . . 310

XI. Einfache Demonstration der Schwingungsgesetze gestrichener Saiten; von Demselben . . . . . 311

XII. Kommerell's neues physikalisches Experiment; von F. Mohr 312

XIII. Ueber die Gutta Percha; von E. Reusch . . . . . 315

XIV. Ueber die Einsaugung von Wasserstoff durch Metalle, von Th. Graham . . . . . 321

XV. Ueber die Sonnenstrahlung; von J. L. Soret . . . . . 330

XVI. Ueber eine von Fresnel aufgestellte Theorie und über eine Weise, die mittlere Gröſse sehr kleiner Theilchen zu messen; von Ogden N. Rood . . . . . 333

XVII. Künstliche Kimmung; von Robert Ball . . . . . 336

(*Geschlossen am* 3. *Juli* 1868.)

## Drittes Stück.

Seite

I. Experimenteller Beweis, dafs der elektrische Funke elektromotorisch ist; von E. Edlund . . . . . 337

II. Ueber die Capillaritätsconstanten fester Körper; von G. Quincke 356

III. Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze; von C. Rammelsberg . . . . . 368

IV. Ein Hülfsmittel zur Entwicklung der Gleichung des chemischen Vorganges bei der Mineralbildung; von G. Tschermak . . . 407

V. Ueber die gleichzeitigen Variationen von specifischem Volumen, Krystallgestalt und Härte; von A. Schrauf . . . . . 417

VI. Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie; von F. v. Kobell . . . . . 425

VII. Das Schlagwerk unter der Luftpumpe und das Merochord; von G. Krebs . . . . . 432

VIII. Untersuchung über die Capillarität einiger Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen; von Buliginsky . . . . . 440

IX. Ueber die Spannung flüssiger Lamellen; von G. Van der Mensbrugghe . . . . . 455

X. Ueber die chemische Harmonica; von A. Terquem . . . . 468

XI. Studien über die Steinsalzsäulen und deren Anwendung bei Untersuchungen über dunkle Wärmestrahlungen; von P. Desains . 472

XII. Bemerkungen über die das sogenannte Torricelli'sche Theorem betreffende Abhandlung des Hrn. J. C. Hansen; von J. Sztocsek . . . . . 476

XIII. Ueber eine verbesserte Construction der Grove'schen Kette, von J. C. Poggendorff . . . . . 478

(*Geschlossen am* 28. *Juli* 1868.)

## Viertes Stück.

I. Ueber die Inductionsströme höherer Ordnung; von H. Buff . . 481

II. Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze; von C. Rammelsberg (Schluſs) . . . . . 499

III. Krystallform und optisches Verhalten des halb-überjodsauren Kali's; von Demselben . . . . . 536

IV. Ueber die Gesetze regelmäſsiger Verwachsung mit gekreuzten Hauptaxen am Quarze; von G. Jenzsch . . . . . 540

Seite

V. Ueber die relative Wärmecapacität der Verbindungen zweiter Ordnung; von P. Kremers . . . . . 552

VI. Ueber ein Maximum- und Minimum-Manometer für die Druckänderungen in tönenden Luftsäulen; von A. Kundt . . . . . 563

VII. Ueber die Lichtabsorption der Luft; von H. Wild . . . . . 568

VIII. Die Meermühlen von Argostoli auf Cephalonia . . . . . 584

IX. Ueber die Unabhängigkeit des Influenzstroms von dem Widerstande leitender Substanzen; von J. C. Poggendorff . . . . . 596

X. Ueber die künstliche Herstellung von Blitzröhren; von W. Rollmann . . . . . 605

XI. Pseudoskopische Erscheinungen; von Demselben . . . . . 615

XII. Ueber das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten für Wärme; von A. Paalzow . . . . . 618

XIII. Vier Aufhängepunkte mit gleicher Schwingungsdauer am Pendel; von A. Weinhold . . . . . 621

XIV. Ueber die Krystallisation hemiëdrischer Substanzen; von D. Gernez . . . . . 623

XV. Notiz über das Torsionselektrometer von Kohlrausch; von E. Gerland . . . . . 626

XVI. Notizen . . . . . 628

(*Geschlossen am* 13. *August* 1868.)

## Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. — Magnus, Fig. 1, S. 50. — Matthiefsen, Fig. 2, S. 107; Fig. 3 u. 4, S. 109; Fig. 5, S. 110; Fig. 6[a] u. 6[b], S. 111; Fig. 7[a] u. 7[b], S. 113.

Taf. II. — Bauernfeind, Fig. 1, S. 170; Fig. 2, S. 173. — Jenssch, Fig. 3, S. 541.

Taf. III. — Töpler, Fig. 1, S. 195; Fig. 2, S. 198; Fig. 3 bis 9, S. 199; Fig. 10 u. 11, S. 200; Fig. 12, S. 203; Fig. 13, S. 205; Fig. 14, S. 207; Fig. 15, S. 210; Fig. 16, S. 211; Fig. 17, S. 212; Fig. 18, S. 213. — Edlund, Fig. 19, S. 251; Fig. 20, S. 259. — Mensbrugghe, Fig. 21, S. 458; Fig. 22, S. 459; Fig. 23, S. 465; Fig. 24, S. 467. — Bauer, Fig. 25, S. 267; Fig 26, S. 268; Fig. 27, S. 275.

Taf. IV. — Kremers, Fig. 1, S. 285; Fig. 2, S. 287; Fig. 3, S. 289; Fig. 4 u. 5, S. 295; Fig. 6, 7 u. 8, S. 297; Fig. 9, S. 290.

Taf. V. — Krebs, Fig. 1, S. 434; Fig. 2, S. 436; Fig. 3, 4 u. 5, S. 438. — Buliginski, Fig. 6, S. 442. — Rammelsberg, Fig. 7 bis 10, S. 576. (Im Text irrthümlich als Fig. 1 bis 4 Taf. VI bezeichnet.)

Taf. VI. — Kremers, Fig. 1, S. 553; Fig. 2, S. 555; Fig. 3, S. 556, Fig. 4 u. 5, S. 559; Fig. 6, 7 u. 8, S. 560.

# Berichtigungen.

## Zum Aufsatz von A. Mees in diesem Bande.

S. 123, Z. 5 lies: $\sin i\beta y$ statt: $\sin i\beta\gamma$

S. 125, Z. 22 lies: $(2uU + \alpha k^2)\,\theta'_0$ statt: $(2uU + 2k^2)\,\theta_0'$

S. 126, Z. 26 lies: $\xi_2$ statt $\xi$

S. 126, Z. 27 lies: $\zeta_0$ statt $\zeta$

S. 126, Z. 29 lies: $\xi_2$ statt $\xi_1$

S. 130, Z. 7 lies: $\frac{33}{4}$ statt: $\frac{23}{4}$

S. 130, Z. 8 lies: $p\alpha^2\frac{\alpha}{k^2}$ statt: $p\alpha^2$

S. 130, Z. 12 lies: $\frac{\beta}{k^2}$ statt: $\frac{\beta}{k}$

S. 130, Z. 16 lies: $\frac{\gamma}{k^2}$ statt: $\frac{\gamma}{k}$

S. 132, Z. 24 lies: $\frac{\alpha^6\gamma}{k^6}$ statt: $\frac{\alpha^3\gamma}{k}$

S. 132, Z. 25 lies: $D_i^2$ statt: $D_i^3$

S. 133, Z. 4 lies: $\frac{\alpha^3\gamma}{k^6}$ statt: $\frac{\alpha^2 k}{k^6}$

S. 133, Z. 5 lies: $\frac{\alpha^3\beta\gamma}{k^6}$ statt: $\frac{\alpha^2\beta\gamma}{k^6}$

S. 133, Z. 31 lies: $\alpha_i$ statt: $\alpha_i\,2u$

S. 134, Z. 31 lies: st statt: s

S. 135, Z. 10 lies: $\frac{\alpha^3\beta}{k^6}$ statt: $\frac{\alpha^5\beta}{k^6}$

S. 136, Z. 11 lies: $\beta^0_2$ statt: $\beta^1_2$

S. 138, Z. 18 lies: $\alpha_i^3$ statt: $\alpha_i$

S. 140, Z. 21 lies: 17 statt: 18

## Zum Aufsatz von F. Goppelsröder in diesem Bande.

S. 155 Z. 5 v. u. lies: Chlorcalcium statt: Chlorkalium

S. 158 Z. 11 v. o. lies: hinter derjenigen: steht

S. 159 Z. 6 lies: hell schmutzig grüngelb

S. 159 Z. 16 lies: Eigenschaften statt: Eigenschaft

S. 169 Z. 13 v. o. lies: Ed. Hagenbach statt: W. Hagenbach

1868. ANNALEN No. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIV.

# I. *Untersuchung, veranlafst durch eine von Hrn. Holtz erfundene neue elektrische Röhre; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. 1867, Dec.)

Seitdem Hr. Geifsler in Bonn die nach ihm benannten elektrischen Röhren erfunden hat, sind sie in Gestalt und sonstiger Einrichtung mannigfach abgeändert worden; allein die meisten dieser Abänderungen haben nur geringen wissenschaftlichen Werth, dienen mehr zur Belustigung als zur Belehrung. Dagegen dürfte diejenige, welche ich hier mit Bewilligung ihres Erfinders beschreiben werde, einigen Anspruch auf Beachtung seitens der Physiker haben, da sie eine neue oder wenigstens in der Weise noch nicht beobachtete Eigenschaft der elektrischen Ströme kennen lehrt. [1])

Die Einrichtung dieser Röhre ist folgende. Sie ist gerade, cylindrisch, ungefähr zwei Fufs lang und gut einen halben Zoll im Durchmesser, versehen an den Enden mit eingeschmelzten Aluminiumdrähten, gefüllt mit einem äufserst verdünnten Gase (am besten mit Wasserstoffgas) und getheilt der Länge nach in fünf Kammern durch offene Trichterchen, deren fein ausgezogene Spitzen sämmtlich dem einen Ende der Röhre zugewendet sind.

Vermöge dieser Einrichtung besitzt nun die Röhre die Eigenschaft, dafs sie, obwohl dem Strom einen offenen Durchgang darbietend, denselben dennoch in der einen Richtung besser leitet als in der entgegengesetzten. Sie stellt sich dadurch dem bekannten Gaugain'schen Ventil an die

1) Eine kurze mündliche Nachricht von dieser Röhre habe ich bereits in der Klassensitzung vom 29. Juli d. J. (1867) gegeben.

Seite, von welchem sie jedoch in anderen Beziehungen abweicht. Die Wirkung derselben geht offenbar von den Trichterchen aus, in welchen der Strom von der Basis nach der Spitze hin verdichtet wird, in ähnlicher Weise, wie es in dem Gaugain'schen Ventile beim Uebergang desselben von der grofsen zur kleinen Elektrode geschieht. Eine Vermehrung der Trichterchen würde daher ohne Zweifel die Wirksamkeit dieser Holtz'schen Röhre noch erhöhen.

Verhalten dieser Röhre gegen den Inductionsstrom.

Von den beiden Strömen des Inductoriums geht in jeder Richtung der Röhre offenbar in Folge des beträchtlichen Widerstandes, den sie darbietet, nur der Oeffnungsstrom hindurch und zwar im Allgemeinen mit geschichtetem Lichte.

Schon Hr. Holtz hatte gefunden, dafs diese Schichtung eine verschiedene ist, je nach der Richtung, in welcher der Strom durch die Röhre geleitet wird. Waren die Trichterspitzen dem positiven Pol zugewandt — welche Lage ich kurz die *positive* nennen will — so bekam er in jeder der mittleren Kammern vier Schichten; hatten aber die Spitzen die umgekehrte Lage, so erschienen deren *fünf*. Aehnliches beobachtete ich an einer zweiten Röhre, die ich bald hernach anfertigen liefs. [1]) In der positiven Lage gab sie sechs und in der negativen sieben Schichten.

Ich glaube indefs, dafs die ungleiche Wirkung des Stromes, je nach der Lage der Röhre, nicht in Hervorbringung einer verschiedenen Anzahl von Schichten besteht, sondern in Wahrheit darin begründet ist, dafs bei der positiven Lage der Röhre alle Schichten weiter vorgeschoben sind, von jeder Trichterspitze abwärts in den nächsten Trichterhals hinein, worin ebenfalls Schichten sichtbar sind, jedoch so zusammengedrängt, dafs man sie wohl erkennen, aber nicht mehr gut zählen kann. Während bei der negativen Lage der Röhre die Schichten bis dicht an die Trichterspitzen heranreichen, bleiben sie bei der positiven Lage weit von

1) Alle zu dieser Untersuchung benutzten Röhren sind von dem Glaskünstler Hrn. E. G. Greiner hieselbst verfertigt worden.

ihnen ab, und so hat man, aufser dem bekannten dunklen Raum am negativen Ende der Röhre, noch eben so viele partielle dunkle Räume als Trichterspitzen in derselben vorhanden sind. In den Trichterhälsen ist übrigens das Licht wegen der Verdichtung des Stromes immer sehr hell, und es tritt noch in Form eines kurzen, sehr divergirenden und leuchtenden Büschels aus den Trichterspitzen heraus.

Geht schon aus diesen Erscheinungen hervor, dafs der Durchgang des elektrischen Stromes durch die Röhre, je nach ihrer Lage ein verschiedener ist, so wird diefs auf's Unzweifelhafteste und Augenfälligste durch folgenden Versuch bewiesen, den ich zuerst in Gemeinschaft mit Hrn. Holtz angestellt habe.

Hierbei wurden zwei seiner Röhren in entgegengesetzten Richtungen nebeneinandergelegt und so mit dem Inductorium verbunden, dafs dem Strome desselben zwei Wege dargeboten waren, zwischen denen er sich verzweigen konnte. Eine solche Verzweigung fand aber niemals statt: immer ging der Strom durch diejenige Röhre, welche die positive Lage hatte, d. h. deren Trichterspitzen dem positiven Pol des Oeffnungsstromes zugekehrt waren; die andere blieb dunkel. Durch Umkehrung des Systems liefs sich der Strom nach Belieben durch die eine oder die andere Röhre leiten, zum Beweise, dafs die Erscheinung nicht etwa in einer ungleichen Beschaffenheit der beiden Röhren ihren Grund hatte. Denselben Versuch habe ich später vielfach mit anderen Röhren dieser Art wiederholt, und immer das nämliche Resultat erhalten.

Nachdem hiedurch festgestellt war, dafs der Inductionsstrom einen leichteren Durchgang durch die Röhre findet, wenn sie die positive Lage besitzt, mufste sich wohl die Frage aufdrängen, ob sich dieser leichtere Durchgang durch einen äufseren Widerstand aufheben lasse und ein wie grofser Widerstand dazu erforderlich sey.

Zu dem Ende wurde in den Zweig, welcher die positiv gelagerte Röhre enthielt, die secundäre Drahtrolle meines mittleren Inductoriums eingeschaltet. Der Widerstand dieser

Rolle ist gleich dem von 2457 Siemens'schen Einheiten. [1]) Bei diesem Widerstand ging der Strom noch fast ganz durch die eben genannte Röhre; durch die andere, die negativ gelagerte Röhre, ging nur ein sehr kleiner Theil, in Gestalt feiner, lichtschwacher Schichten, deren Anzahl wenigstens doppelt so grofs war wie die der hellen und massigen Schichten in der positiv gelegenen Röhre.

Die Einschaltung eines *ein Zoll* langen Stücks einer wohl mit Flufswasser getränkten Hanfschnur, die im trockenen Zustande eine par. Linie dick ist, gab ganz zu derselben Erscheinung Anlafs. Und erst als *zwei* Zoll dieser Schnur eingeschaltet wurden, erschienen die Lichtschichten in beiden Röhren von gleicher Stärke und Beschaffenheit, obwohl sie in der negativ gelagerten Röhre anfangs mit den eben erwähnten feinen, lichtschwachen abwechselten.

Bei Einschaltung eines 6, 12 oder 24 Zoll langen Stücks jener Hanfschnur hatte natürlich der Strom in der negativ gelagerten Röhre das Uebergewicht; doch waren in der positiv liegenden noch immer feine schwache Schichten erkennbar.

Durch eine galvanometrische Bestimmung ermittelte ich, dafs *ein* Zoll der erwähnten Hanfschnur im nassen Zustande ungefähr *zehn* Mal so viel Widerstand leistet als der Inductionsdraht von 2457 Siemens'schen Einheiten. Das Zwanzigfache dieser Zahl, d. h. 49140 solcher Einheiten wäre also, dem obigen Versuche zufolge, der Widerstand, welchen die vier Trichter der Holtz'schen Röhre dem Strome mehr entgegensetzen, wenn ihre Spitzen dem negativen Pol zugewandt sind, als wenn sie die umgekehrte Lage haben. Diese Bestimmung kann durchaus nicht auf Genauigkeit Anspruch machen, da eine nasse Hanfschnur kein Object ist, welches eine scharfe Messung zuläfst, Vieles dabei von dem Grade

1) Der Draht dieser Rolle ist angeblich $0^m,25$ dick; er würde also, je nachdem man für das Verhältnifs der Leitungsfähigkeit des Quecksilbers zu der des Kupfers die Siemens'sche oder die Matthiessen'sche Bestimmung zu Grunde legt, eine Länge von 20920 oder 22390 par. Fufs haben.

der Benässung abhängt, und überdiefs auch eine Polarisation auftreten mufs, die, wie der Widerstand, stromhemmend wirkt. Allein jedenfalls giebt sie einen ungefähren Begriff von der Gröfse der Kraft, mit welcher die Trichterchen in ihrer negativen Lage dem Strome entgegenwirken, wahrscheinlich auch nicht blofs durch passiven Widerstand.

Zu diesen Versuchen diente mein grofses Inductorium, welches einen secundären Draht von 15610 Siemens'schen Widerstandseinheiten besitzt [1]), und, unter Mitwirkung eines Quecksilber-Unterbrechers, durch zwei kleine Grove'sche Elemente in Thätigkeit gesetzt ward.

Die Verschiedenheit der mit diesem Inductorium erhaltenen Schichten von denen, welche die Influenzmaschine lieferte (erstere sind nämlich etwas verwachsen, massig und gering an Zahl, letztere dagegen, wie man weiterhin sehen wird, schmal, scharf und zahlreich) verleitete mich anfangs zu dem Glauben, sie entspringe aus einer Eigenthümlichkeit des Inductionsstroms; allein bald erkannte ich, dafs sie nur von der grofsen Kraft des angewandten Apparats herrührte. Als ich nämlich dieses grofse Inductorium ersetzte durch mein kleines, welches einen secundären Draht von nur 10000 Fufs hat und in freier Luft Funken von höchstens 1 Zoll giebt, erhielt ich Schichten, die denen des Influenzstroms in jeder Beziehung gleich waren. Einen noch entschiedeneren Beweis lieferte das erwähnte mittlere Inductorium, welches so eingerichtet ist, dafs sich der Eisenkern aus der primären Spirale herausziehen läfst (was leider bei dem grofsen Apparat nicht möglich ist). Mit dem Eisenkern, durch zwei Grove's angeregt, verhielt es sich nahezu wie das grofse Inductorium; als aber der Eisenkern etwa auf zwei Drittel seiner Länge aus der Spirale gezogen worden, erschienen ebenfalls die schmalen, scharfen und zahlreichen Schichten des Influenzstroms. Bei gänzlicher Entfernung

1) Da der Draht angeblich $\frac{1}{8}$ Millm. dick ist, so würde er, je nachdem man die eine oder die andere der in der vorhergehenden Anmerkung genannten Bestimmungen zu Grunde legt, 59040 oder 63180 par. Fufs lang seyn.

des Eisenkerns erschien in den Kammern der Holtz'schen Röhren ein mattes gleichförmiges Licht, und nur in den Trichterhälsen, die stärker erglänzten, waren Schichten erkennbar. Ebenso verhielt sich das kleine Inductorium ohne Eisenkern.

Der Inductionsstrom wirkt also ohne Funken in freier Luft (die bei den obigen Versuchen ausgeschlossen waren, da die Röhren immer metallisch mit dem Apparat verbunden wurden) wie der Influenzstrom mit solchen Funken, ohne welche er im Ganzen nur schwache Schichten giebt.

Verhalten der Holtz'schen Röhre gegen den Influenzstrom.

Die Erscheinung beim Durchgang des Influenzstroms durch die Holtz'sche Röhre sind sehr mannigfach, da man diesen Strom in dreierlei Weisen anwenden kann. Man kann ihn nämlich erstens direct durch die Röhre leiten: dann ist er *continuirlich* oder so gut wie continuirlich. Zweitens kann man in seine Bahn eine Luftstrecke einschalten, in welcher Funken überspringen; dann geht er *discontinuirlich* durch die Röhre. Und drittens kann man die Flasche zu Hülfe nehmen und dadurch eine Reihe schnell auf einander folgender Entladungen erzeugen, welche ich kurz den *explosiven* Strom nennen will. Jede dieser Anwendungsweisen des Influenzstroms ist von eigenthümlichen Erscheinungen begleitet.

Verhalten zum continuirlichen Strom.

Wenn beim continuirlichen Influenzstrom die Röhre ihre *positive* Lage hat, so geht vom positiven Draht und ebenso von jeder Trichterbasis aus eine violett gefärbte Lichtsäule auf die nächste Trichterspitze zu, erreicht sie aber nicht, sondern endigt in einem kleinen Abstand von ihr. Eine Schichtung ist in diesen Lichtsäulen nicht wahrzunehmen, höchstens unterscheidet man am positiven Ende der Säule in der ersten Kammer ein Paar verwaschener Schichten [1]).

1) Indefs ist selbst der continuirliche Strom unter gewissen, mir freilich unbekannten Bedingungen im Stande eine Schichtung des elektrischen

Berührt man aber den positiven Pol ableitend, so werden nicht nur die Lichtsäulen heller, sondern es lassen sich auch in den übrigen Kammern solche verwaschene Schichten erkennen, mit Ausnahme der Kammer am negativen Draht, in welcher auch nicht der bekannte dunkle Raum zum Vorschein kommt. Eine ableitende Berührung des negativen Pols hat nicht diese Wirkung, sondern schwächt nur im Ganzen das Licht, welches übrigens in dem verengten Theil der Trichter am hellsten ist, in dem Grade, dafs es selbst am Tage sichthar ist.

Kehrt man die Röhre um, versetzt sie also in die negative Lage, so hat man in ihrer ganzen Länge eine zusammenhängende violette Lichtsäule, die aber bei ableitender Berührung des positiven Pols gleichsam in Stücke zerfällt, indem vor jeder Trichterbasis ein verwaschener dunkler Raum entsteht. Nach dem negativen Ende der Röhre werden diese dunklen Räume undeutlicher. Von Schichtung ist in dem Lichte nichts zu erkennen. Eine ableitende Berührung des negativen Pols hat nicht diese Wirkung, eher

Lichtes zu bewirken. — Ich besitze nämlich eine, ich glaube von Hrn. Geifsler in Bonn herstammende Röhre, welche die merkwürdige Eigenschaft zeigt, dafs sie zweierlei ganz verschiedene Schichten liefert. Die eine Art bekommt man mit dem directen, *continuirlichen* Influenzstrom, ohne Zuhülfeziehung eines äufseren Widerstandes; die andere mit dem *explosiven* Influenzstrom (also mit Hülfe der Flasche, eines grofsen Widerstandes und einer Luftstrecke zum Ueberschlagen von Funken) oder mit dem Inductionsstrom. Die Schichten der letzten Art sind schmal, hell, scharf begränzt und zahlreich; die der ersten Art dagegen dick, lichtschwach und verwaschen. Sie entstehen bei allmählich gesteigerter Rotationsgeschwindigkeit der Maschine, also bei langsamer Verstärkung des Stromes, eine nach der andern am positiven Ende der Röhre, so dafs man zuletzt wohl sechs bis acht von ihnen bekommt, die noch über die Mitte der Röhre hinausgehen und sich dort in einem weifslichen Nebel verlieren, in welchem kein dunkler Raum erkennbar ist. Diese, bis jetzt als unicum dastehende Röhre ist 10 Zoll lang, und gleichmäfsig 1 Zoll dick. Leider weifs ich nicht, mit welchem Gase sie gefüllt ist. Sie leitet aber sehr gut und dieser Eigenschaft, so wie ihren Dimensionen, ist es wohl zuzuschreiben, dafs sie nicht die Erscheinung zeigt, welche ich weiterhin die funkenlose Entladung genannt habe.

ein Zurückziehen des Lichts von den Trichterspitzen zur Folge.

Leitet man den continuirlichen Strom durch *zwei* in entgegengesetzten Richtungen neben einander gelegter Holtz'scher Röhren, so geht er sichtbar blofs durch diejenige, welche die positive Lage besitzt; die andere bleibt dunkel oder zeigt nur ab und zu in den engen Trichterhälsen ein vorübergehendes Licht, läfst also jedenfalls nur einen sehr unbedeutenden Theil des Stromes durch.

Ich versuchte auch hier, ob sich wohl durch Hinzufügung eines äufseren Widerstands der Durchgang des Stroms durch beide Röhren gleichmachen lassen werde; allein es gelang mir nicht.

Als die grofse Inductionsrolle von 15610 Widerstands-Einheiten in den Zweig, welcher die positiv gelagerte Röhre enthielt, eingeschaltet wurde, ging der Strom augenscheinlich noch mit ungeschwächtem Licht durch diese Röhre, während die negativ liegende dunkel blieb. Ebenso wirkungslos war eine nasse Hanfschnur von 15 Fufs Länge, deren Widerstand, nach der S. 4 gegebenen Bestimmung dem von 1800 Meilen des $0^{mm},25$ dicken Inductionsdraht gleich seyn würde. Selbst 30 Fufs einer solchen Schnur hatten noch keine Wirkung. Ein noch gröfserer Widerstand würde vielleicht die beabsichtigte Gleichheit herbeigeführt haben; allein schon aus dem Angeführten geht klar hervor, dafs sie beim Inductionsstrom viel leichter zu erreichen ist als beim Influenzstrom.

Es steht diefs in Einklang mit dem Verhalten des *unverzweigten* continuirlichen Stroms. Auch auf diesen hat die Einschaltung der erwähnten 15 und selbst 30 Fufs langen Hanfschnur keinen Einflufs. Die Röhre ist mit und ohne Schnur gleich hell, sie mag ihre positive oder negative Lage haben. [1])

1) Dagegen wird das (geschichtete) Licht, welches der Strom des erwähnten grofsen Inductoriums in der Holtz'schen Röhre hervorbringt, bedeutend geschwächt durch die obige Hanfschnur, und zwar bei negativer Lage der Röhre bedeutend mehr als bei positiver.

Was indefs der Widerstand einer starren oder flüssigen Substanz nicht vermag, das bewirkt der eines Gases mit Leichtigkeit.

Als ich in den Zweig, welcher die positiv gelagerte Holtz'sche Röhre enthielt, hinter dieser noch eine andere evacuirte Röhre einschaltete, ging der Strom sogleich überwiegend durch die negativ liegende Röhre. Die zu Hülfe genommene dritte Röhre ist 2 Fufs lang, gleichmäfsig 4 Linien weit und mit Wasserstoff gefüllt. Ihr Widerstand steht in der Mitte zwischen dem der Holtz'schen Röhre in positiver und negativer Lage.

Interessant waren die Erscheinungen als ich die oben genannte Hülfsröhre gegen eine dritte Holtz'sche Röhre vertauschte. Hatte diese die positive Lage, so war der Strom in den beiden andern ziemlich gleich, überwog zwar zeitweise bald in der einen, bald in der anderen, bekam aber entschieden das Uebergewicht in dem die zwei Röhren enthaltenden Zweige, sowie man den positiven Pol ableitend berührte. Hatte dagegen die Hülfsröhre die negative Lage, so ging der Strom sehr überwiegend durch den anderen Zweig, der blofs eine und zwar negativ gelagerte Röhre enthielt. Dabei zeigte sich die Sonderbarkeit, dafs die Hülfsröhre an ihrem positiven Ende bläulich gefärbt war, gleichwie wenn darin ein rückläufiger Strom geherrscht hätte.

Bei Einschaltung einer Strecke freier Luft in den die positiv gelagerte Röhre enthaltenden Zweig ging der Strom, wie vorauszusehen, nur durch den anderen Zweig.

### Verhalten zum discontinuirlichen Strom.

Um Röhren dem discontinuirlichen Strom auszusetzen, benutze ich die kleine Vorrichtung, welche auf meinen Vorschlag bei den meisten der neueren Influenzmaschinen angebracht ist, bestehend in einer Messingkugel, welche mittelst eines Stifts in dem isolirenden Gestell befestigt wird, und zwar zwischen den Elektroden, die nun nach Belieben mit ihr in Berührung gesetzt werden oder nicht. Die zu

untersuchenden Röhren verbindet man an einem Ende mit dieser Hülfskugel, an dem andern mit einer der Elektroden, welche man einige Zoll von letzterer entfernt hat. So lange nun die zweite Elektrode die Hülfskugel berührt, hat man den continuirlichen Strom; sowie man sie aber von dieser fortzieht, schlagen Funken zu ihr über und es geht ein discontinuirlicher Strom durch die Röhre.

Der discontinuirliche Strom zeigt die vorhin genannten Erscheinungen nicht, wohl aber einige andere. Zunächst ist in beiden Lagen der Röhre das Licht ein violetter gleichförmiger Nebel, welcher die Röhre der Länge und dem Querschnitt nach ganz erfüllt, mit Ausnahme der die Trichterchen umgebenden Theile, welche dunkel bleiben. Dieser Nebel ist heller als das Licht des continuirlichen Stroms, um so heller, je länger die eingeschaltete Funkenstrecke ist. Er gewinnt auch noch an Helligkeit durch ableitende Berührung des positiven Pols. Zu diesem Nebel gesellt sich nun, wenigstens in meinen Röhren, am negativen Ende derselben, ein schön gelbes Fluorescenzlicht, dessen Intensität bis zu einer gewissen Gränze ebenfalls mit der Gröfse der Funkenstrecke wächst. Dasselbe nimmt auch zu, wenn man die eine oder andere Elektrode ableitend berührt; aber merkwürdiger Weise verschwindet es fast ganz, unter bedeutender Schwächung des violetten Lichtnebels, wenn man das negative Ende der Röhre oder die mit demselben verbundene Hülfskugel ableitend berührt. Dasselbe Verschwinden des Fluorescenzlichtes tritt auch ein, wenn die Funkenstrecke am positiven Ende der Röhre eingeschaltet ist, und man dieses Ende oder die damit verknüpfte Hülfskugel ableitend berührt. Bei dieser Berührung habe ich auch vor den Trichterspritzen eine Andeutung von dunklem Raume und von Schichtung wahrgenommen, wenn nämlich die Röhre zugleich die positive Lage hatte, sonst nicht. Uebrigens zeigt sich das gelbe Fluorescenzlicht nicht blofs am negativen Ende der Röhre, sondern auch an der ringförmigen Basis eines jeden Trichterchens, wenn dessen Spitze dem positiven Pol zugewandt ist.

Verzweigt man den discontinuirlichen Strom zwischen *zwei* verkehrt neben einander gelegten Röhren, so geht er nicht blofs durch die Röhre von positiver Lage, wie der continuirliche Strom, sondern auch durch die andere, vorwaltend jedoch durch die erstere, selbst wenn hinter ihr die 15 Fufs lange, nasse Schnur eingeschaltet ist.

### Verhalten zum explosiven Strom.

Die dritte Modification des Influenzstroms, die explosive, ist unstreitig die interessanteste, da die durch sie hervorzurufenden Erscheinungen nicht allein sehr mannigfaltig sind, sondern auch einen lehrreichen Vergleich mit denen des Inductionsstroms gestatten.

Um diese Erscheinungen zu studiren, bediene ich mich der beim discontinuirlichen Strom beschriebenen Vorrichtung, unter Hinzufügung zweier Flaschen, die mit ihren Knöpfen, in der Nähe der Einsauger, an die Elektroden der Maschine angesetzt werden, während ihre äufseren Belege durch einen Stanniolstreif verbunden sind. In gewissen Fällen kann man sich auch der gewöhnlichen Röhrenflasche bedienen.

Hat man im Schliefsungsbogen nur einen kleinen Widerstand, z. B. den eines Metalldrahts von einigen Fufs Länge, und läfst die Flaschen sich durch einen Funken in der Luft entladen, indem man die an die Hülfskugel geschobene Elektrode von ihr fortzieht, so bekommt man in der Röhre ein helles *ungeschichtetes* Licht, welches sie ganz erfüllt, mit Ausnahme der die Trichterhälse umgebenden Theile, welche dunkel bleiben. Es macht dabei keinen Unterschied, ob die Röhre ihre positive oder negative Lage habe.

Bietet man den Entladungen zwei Wege durch verkehrt gelegte Röhren dar, so gehen sie, wie der continuirliche Strom nur durch die Röhre von positiver Lage, vorausgesetzt, dafs die Schlagweite der Funken klein sey, nicht ein Paar Linien übersteige; ist sie gröfser, so geht auch ein Theil durch die andere Röhre.

Das Uebergewicht, welches hier die positiv gelagerte

Röhre bei kleinen Schlagweiten hat, ist auch nicht entfernt so stabil wie beim continuirlichen Strom. Ein Kupferdraht von 800 Fufs Länge und 1 Mllm. Dicke, den man in den Zweig dieser Röhre einschaltet, ist schon mehr als hinreichend, um der anderen, der negativ gelagerten Röhre das Uebergewicht zu verleihen. Noch vollständiger ist natürlich diefs Uebergewicht bei Einschaltung einer Drahtmasse von 10000 Fufs Länge und 0,25 Mllm. Durchmesser oder einer nassen Schnur von 1 Fufs Länge. Dann geht nichts durch die positiv gelagerte Röhre (auch nicht bei gröfseren Schlagweiten) und dagegen Alles durch die negativ liegende, immer aber mit *ungeschichtetem* Lichte.

Um eine *Schichtung* des elektrischen Lichtes zu erhalten, ist, wie Van der Willigen zuerst an den gewöhnlichen Entladungen der Leydener Flasche nachgewiesen hat, die Einschaltung eines gröfseren Widerstands in dieselbe Bahn erforderlich, welche die evacuirte Röhre enthält.[1]) Indefs erleidet dieser Satz eine gewisse Beschränkung und keineswegs braucht der zur Schichtenbildung nöthige Widerstand immer so grofs zu seyn als insgemein geglaubt wird. Ich habe nämlich gefunden, dafs er bis zu einem gewissen Grade abhängig ist von der Schlagweite der Entladungsfunken, ja dafs man diese Funken ganz unterdrücken kann und dennoch geschichtetes Licht bekommt, ohne in dem Schliefsungsbogen einen anderen Widerstand zu haben als den, welchen, aufser den unumgänglichen, kurzen Verbindungsdrähten, die evacuirte Röhre selbst darbietet.

### Funkenlose Entladung.

Die Flaschen nämlich, welche man, um den explosiven Strom hervorzubringen, an die Elektroden der Influenzmaschine schiebt, werden schon geladen und entladen, wenn sich in dem Schliefsungbogen, aufser der evacuirten Röhre, gar keine Luftstrecke zum Ueberschlagen von Funken vorfindet.[2]) Diese Entladungen *ohne Funken in freier Luft*

1) Diese Ann. Bd. 98 (1856) S. 494.

2) Enthält dagegen der Schliefsungsbogen statt des verdünnten Gases einen

sind begreiflich, wie die ihnen vorangehenden Ladungen, schwächer als die mit Funken, sind aber doch deutlich erkennbar, indem sie in den dazu geeigneten Röhren entweder ein geschichtetes, oder ein stofsweise auftretendes gleichförmiges Licht hervorbringen. Sie hängen wesentlich von zwei Elementen ab, von der Beschaffenheit der Flaschen (ihrem Condensationsvermögen und ihrer Gröfse) und von dem Widerstande des verdünnten Gases. Je gröfser diese Elemente sind, desto stärker sind auch die funkenlosen Entladungen.

Das Condensationsvermögen einer Flasche ist desto gröfser, je dünner das isolirende Medium zwischen den Belegen ist. Dünnwandige Flaschen werden also, bei gleicher Gröfse der Belege, eher eine funkenlose Entladung geben als dickwandige, und diefs bestätigt auch die Erfahrung. Meine gewöhnliche Röhrenflasche hat eine Wandung von gut 2 Mllm. Dicke. Sie giebt, ohne Funken in freier Luft, nur ein *stetiges*, gleichförmiges Licht in der Holtz'schen Röhre, wird also gar nicht geladen. Zwei belegte Glimmertafeln dagegen, von 0,1 Mllm. Dicke mit eben so grofsen Belegen wie die Röhrenflasche, liefern ein schön geschichtetes Licht, werden also ohne Funken in freier Luft geladen, wovon man sich übrigens auch sehr fühlbar überzeugen kann. Bei gröfseren Flaschen ist Dünnheit der Wand kein nothwendiges Erfordernifs.

Andrerseits ist einzusehen, dafs das in der Röhre enthaltene Gas einen gewissen Widerstand darbieten mufs, denn leistete es keinen Widerstand, so würde die in den Elektroden fliefsende Elektricität an den Flaschen vorbei-

feuchten oder metallischen Leiter von auch noch so grofsem Widerstand, so werden die Flaschen nicht mehr geladen. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man die Elektroden durch die Hände oder durch zwei Finger einer Hand mit einander verbindet, sey es für sich oder mit Einschlufs einer feuchten Schnur oder grofsen Drahtmasse. Man verspürt nichts. Man kann sogar die Zunge ganz ungestraft zwischen die Elektroden schieben, sobald man nur die Vorsicht anwendet, die Zunge erst mit den Elektroden in Berührung zu bringen, und darauf die Maschine in Thätigkeit zu setzen.

streichen, ohne sie zu laden. Die von mir angewandten Holtz'schen Röhren müssen offenbar vermöge ihrer bedeutenden Länge und ihres verhältnifsmäfsig geringen Durchmessers, zumal sie an vier Stellen zu engen Kanälen zusammengeschnürt sind, einen nicht unbeträchtlichen Widerstand darbieten, trotzdem ihre Füllung aus Wasserstoff besteht. Es ist also erklärlich, dafs mit ihnen, ohne Einschaltung einer Strecke freier Luft, eine Ladung der Flaschen erfolgen kann.

Der Einflufs des Widerstands der Gase läfst sich auf verschiedene Weise augenfällig darthun. Eine evacuirte Röhre, von anderthalb Fufs Länge und durchweg einen Zoll im Durchmesser, ohne Abtheilungen mit Trichtern, giebt mir keine funkenlose Entladung; bringe ich aber vor oder hinter ihr eine Holtz'sche Röhre an, so liefert sie, wie letztere, deutliche Schichten ohne Mitwirkung von Funken.

Wenn man ferner den funkenlosen Entladungsstrom durch *drei* hintereinander verknüpfte Holtz'sche Röhren gehen läfst, also durch eine Gassäule von ungefähr sechs Fufs Länge, so sind die Schichten schöner als wenn er blofs *eine* solche Röhre durchstreicht.

Bei Anwendung einer einzigen Röhre dieser Art braucht man überdiefs die Elektrode nur eine halbe Linie von der Hülfskugel abzuziehen, um, mit der Entstehung des kleinen Funkens, sogleich die Schichten zu zerstören und in gleichförmiges Licht umzuwandeln. Bei Anwendung dreier Röhren hintereinander findet aber diese Zerstörung nicht nur nicht statt, sondern die Schichten werden sogar mit der Entstehung des Funkens anfangs schöner, und erst bei fernerer Vergröfserung der Schlagweite gehen sie in gleichförmiges Licht über.

Wiewohl die Schichtenbildung bei der funkenlosen Entladung in dazu geeigneten Röhren ohne anderen Widerstand als den des verdünnten Gases zu Stande kommt, so werden doch die Schichten heller, schärfer und stetiger, wenn man noch einen äufseren Widerstand, z. B. den einer nassen Schnur oder einer grofsen Drahtmasse, zu Hülfe nimmt.

Dadurch kommt die Schichtenbildung hier selbst in Fällen zum Vorschein, wo sie, wegen zu geringen Widerstands der evacuirten Röhre, ausbleiben würde. Uebrigens sind in gewissen Röhren die Erscheinungen bei der funkenlosen Entladung sehr verschieden, je nachdem man eine nasse Schnur oder eine Drahtrolle einschaltet.

Entladung mit Funken.

Der eigentliche explosive Strom, worunter ich die mit Funken in freier Luft verknüpften Entladungen der Flasche verstehe, erfordert nothwendig, um geschichtetes Licht zu erzeugen, die Einschaltung eines mehr oder weniger grofsen Widerstands. Mit einer solchen Einschaltung ist seine Wirkung der des Inductionsstroms ähnlich (wiewohl es bei diesem keine Funken giebt, wenn man sie nicht eigends hinzutreten läfst), doch wird sie mannigfach modificirt durch die Beschaffenheit der Flaschen, durch die Stärke ihrer Ladung oder, was hier dasselbe ist, durch die Schlagweite der Entladungsfunken, und endlich durch die Natur und Gröfse des eingeschalteten Widerstands.

Kleine Flaschen erfordern eine starke Ladung, wenn sie Schichten geben sollen. Daher mufs man die Elektrode ziemlich weit von der Hülfskugel fortziehen. Indefs sind auch dann die Schichten nicht so klar wie bei Anwendung gröfserer Flaschen und kleinerer Schlagweiten. Es ist mir sogar der Fall vorgekommen, dafs eine kleine Flasche, nämlich meine doppelte Röhrenflasche, von deren Belegen ein jeder 6 Quadratzoll mifst, ein ganz ungeschichtetes Licht lieferte bei derselben Schlagweite, bei welcher zwei Flaschen mit einem drei Mal so grofsen Belege sehr schöne Schichten gaben. Bei Flaschen von dieser Gröfse reicht eine Schlagweite von einem Paar Linien, selbst von einer einzigen, vollkommen hin, um eine wohl ausgeprägte Schichtung zu erhalten, und daher habe ich sie fast ausschliefslich angewandt. Von noch gröfseren Flaschen sah ich keinen Vortheil.

Auch die Dicke des Isolators zwischen den Belegen ist

natürlich von Einfluſs auf die Schichtenbildung. Wenn man ein Paar der von mir in einer früheren Abhandlung beschriebenen Condensatoren (Diese Annal. Bd. 132, S. 132) zur Hand hat, so ist dieſs recht augenfällig darzuthun. Stellt man sie einander hinreichend nahe auf, so bekommt man Schichtenbildung (wenn sonst alle übrigen Umstände für dieselbe günstig sind); rückt man sie hierauf auseinander so verschwinden die Schichten und machen einem gleichförmigen Lichte Platz.

Was endlich den zur Schichtenbildung erforderlichen *Widerstand* betrifft, so kann man sich dazu eines feuchten Leiters (einer Röhre voll Wasser oder einer wohl durchnäſsten Hanfschnur) oder einer groſsen Drahtmasse bedienen.

Flüssiger Widerstand.

Mit dem feuchten Leiter ist der Strom, so weit ich finden kann, unter allen Umständen ein einfacher, aber die Schichtung seines Lichtes wird in wunderbarer Weise durch die Gröſse des Widerstandes und die Länge der Entladungsfunken abgeändert.

Nimmt man zunächst *einen* Zoll der mehrfach erwähnten Hanfschnur und giebt der Röhre ihre *positive* Lage, so hat man, so lange man keine Funken in freier Luft erzeugt, eine schöne aber sehr bewegliche Schichtung, welche alle Kammern bis nahe an die Trichterspitzen erfüllt, mit Ausnahme der Kammern am negativen Ende der Röhre, worin die Schichten fortwährend in groſser Fluctuation befindlich sind, bald zu-, bald abnehmen, doch aber immer von dem negativen Draht durch einen dunklen Raum von beträchtlicher Gröſse getrennt bleiben. Berührt man nun das *negative* Ende der Röhre ableitend, so verschwinden aus letzterer Kammer sogleich alle Schichten und zum Theil selbst in der folgenden Kammer, ohne durch helles, ungeschichtetes Licht ersetzt zu werden. Eine ableitende Berührung des *positiven* Endes der Röhre macht dagegen die Schichten in besagter Kammer zahlreicher und stetiger.

Immer hat man dabei sehr helles Licht in den Trichterhälsen und blaues Licht am negativen Draht.

Bildet man nun einen Entladungsfunken, indem man die der Hülfskugel anliegende Elektrode etwa *eine* Linie von ihr abzieht, so ändern sich die Schichten im Ganzen wenig, nur sind sie etwas minder beweglich und in der negativen Kammer etwas zahlreicher als zuvor, aber sie verschwinden hier nun nicht mehr durch eine ableitende Berührung des negativen Pols.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn man die Schlagweite der Funken bis etwa $2\frac{1}{2}$ oder 3 Lin. vergröfsert. Dann sind in der ganzen Röhre alle Schichten *verschwunden*, mit Ausnahme der in der ersten positiven Kammer, wo deren noch drei oder vier erscheinen. Die Trichterhälse sind sehr hell, am negativen Ende der Röhre tritt gelbes Fluorescenzlicht auf und alles Uebrige ist mit einem kaum sichtbaren blauen Nebel erfüllt. — So wie man aber das negative Ende der Röhre ableitend berührt, treten wiederum die Schichten hervor, in derselben Form wie bei der Schlagweite von *einer* Linie.

Bei der *negativen* Lage der Röhre sind alle diese Erscheinungen dieselben, ausgenommen, dafs die ableitende Berührung der Pole keinen entschiedenen Einfluſs auf sie ausübt.

Vergröfsert man hierauf den Widerstand, indem man zu einer Hanfschnur von *zwei* Zoll Länge übergeht, giebt der Röhre wiederum die *positive* Lage, und zieht nun die Elektrode langsam von der Hülfskugel ab, so beobachtet man bei allmähliger Zunahme der Schlagweite Folgendes. Anfangs bei einer Schlagweite von etwa einer halben Linie: schöne Schichten, die alle Kammern ganz erfüllen, mit Ausnahme der negativen, wo sich der dunkle Raum befindet. Dann ein allmähliges Zurückziehen der Schichten von den Trichterspitzen, unter Abnahme ihres Lichts und ihrer Anzahl, bis sie zuletzt mehr oder weniger ganz verschwinden und dem erwähnten fast unsichtbaren Nebel Platz machen. So weit ist die Erscheinung der früheren ähnlich, allein nun

zeigt sich noch das Neue, dafs die Schichten bei fernerer Vergröfserung der Schlagweite, etwa bis 6 Lin., wiederum zum Vorschein kommen, und zwar mit grofser Schärfe und Helligkeit, während das negative Ende der Röhre gelb fluorescirt.

Bei negativer Lage der Röhre ist kein Verschwinden der Schichten zu beobachten, wohl aber statt dessen ein Minimum ihrer Lichtstärke.

Wahrscheinlich würde das abermalige Auftreten der Schichten auch mit der Hanfschnur von *einem* Zoll Länge erfolgen, wenn man dazu die Schlagweite hinreichend vergröfsern könnte. Allein dieſs ist nicht möglich. Wenn nämlich die Schlagweite an der Elektrode eine gewisse Gröfse erreicht, so springen auch Funken über die kurze Schnur hinweg, und jedesmal wenn dieses geschieht, erscheint in der Röhre ein helles ungeschichtetes Licht, wie bei Ausschluſs der Schnur. Die auf der Schnur hinweggehenden Funken sind kräftiger als die zwischen der Hülfskugel und der einen Elektrode in freier Luft überschlagenden, fast doppelt so lang wie sie.

Bei fernerer Vergröfserung des Widerstands, bei Verlängerung der nassen Hanfschnur auf 6, 12, 24, 36 Zoll hat die Schlagweite keinen Einfluſs auf die Schichtung der Lichts, die Röhre mag in positiver oder negativer Lage befindlich seyn. In beiden Lagen gehen die Schichten in jeder Kammer von dem positiven Ende derselben aus, und bei negativer Lage der Röhre reichen sie ziemlich an die Trichterbasen heran, während sie bei positiver Lage schon in beträchtlichem Abstand von den Trichterspitzen endigen, ganz wie beim Inductionsstrom. Die Erscheinung ist indeſs darin eine andere, dafs man durch den Influenzstrom für beide Lagen der Röhren wenigstens doppelt so viel Schichten bekommt, wie durch den Inductionsstrom; überdieſs sind auch die Schichten schärfer, schmäler, sichelförmiger und im Sinne des Durchmessers der Röhre ausgedehnter als bei letzterem Strom. [1])

1) So wenigstens verhalten sich die zwei Röhren, welche ich hauptsäch-

Diese Verschiedenheit verschwindet aber, sowie man zu noch gröfseren Widerständen übergeht. Als ich die S. 8 erwähnte Hanfschnur von 15 par. Fufs Länge hinter der Röhre einschaltete, erhielt ich, bei *positiver* Lage derselben, in jeder Kammer nur *vier* Schichten, die ganz das Ansehen der vom Inductionsstrom erzeugt hatten. Diese Schichten bildeten sich so ziemlich in gleicher Weise bei allen Schlagweiten, mit Ausnahme der sehr kleinen (etwa von 0,5 Lin.), bei welchen sie ganz verschwanden und einem weifslichen Nebel Platz machten. Dieser helle Nebel erfüllte die ganze Röhre, als ihr die *negative* Lage gegeben wurde, gleichviel, welche Gröfse die Schlagweite hatte; niemals traten Schichten auf.

Es ist ein überraschender Anblick, diesen Nebel oder jene wenigen etwas verwaschenen Schichten plötzlich in eine zahlreiche Reihe scharfer sichelförmiger Schichten übergehen zu sehen, sowie man die lange Schnur auf etwa einen Fufs verkürzt.

Bei solchem raschen Uebergang von einer langen zu einer kurzen Schnur oder umgekehrt hat man auch Gelegenheit zu beobachten, dafs die Entladungen der Flasche, bei derselben Schlagweite der Funken, rascher aufeinander folgen, wenn die lange Schnur im Schliefsungsbogen befindlich ist. Bei derselben Rotationsgeschwindigkeit der Maschine erhält man in derselben Zeit sicher ein Drittel mehr Entladungen, als im Fall die kurze Schnur eingeschaltet ist.

Hat die Röhre die *negative* Lage und ist die Schlagweite etwas grofs genommen (6 bis 12 Lin.), so hört man

lich zu dieser Untersuchung angewandt habe. Eine dritte (die ich mit No. 3 bezeichnen will) zeigte keinen so grofsen Unterschied in der Anzahl der von beiden Apparaten hervorgebrachten Schichten, indem sie auch mit dem Influenzstrom nur wenige, weit abständige Schichten gab.

Späterhin habe ich gefunden, dafs der erwähnte Unterschied lediglich durch die grofse Kraft des angewandten Inductoriums hervorgerufen ward. Denn als ich dieses (zu welchem die Drahtrolle von 15610 Widerstands-Einheiten gehört) durch einen kleineren Apparat ersetzte, erhielt ich mit dem Inductionsstrom eben so viele und eben so gestaltete Schichten, wie mit dem Influenzstrom.

bei Anwendung der langen Schnur deutlich an dem Geräusch der Funken, dafs dieselben nicht mehr momentan erfolgen. Diefs Geräusch, eine Art von Knirschen, hört man auch wohl bei kürzeren Schnüren, wenn sie nicht gehörig durchnäfst sind; allein bei der erwähnten und bei noch längeren (ich wandte eine von 40 Fufs Länge an) vernimmt man es, auch wenn sie triefend nafs sind, aber sonderbarer Weise nicht, sobald die Röhre die *positive* Lage hat.

Alles Bisherige galt für den Fall der Anwendung einer einzigen Röhre. Leitet man die von Funken begleiteten Entladungen durch zwei verkehrt nebeneinander gelegte Röhren, so sind die Erscheinungen, welche die Abänderung der Gröfse des feuchten Widerstands hervorruft, im Ganzen den bereits beschriebenen ähnlich. Diefs gilt namentlich von der positiv gelagerten Röhre, durch welche immer der gröfsere Theil der Entladungen geht, desto mehr, je kleiner die Schlagweite genommen ist.

Bei Anwendung des grofsen Widerstands der 15 Fufs langen durchnäfsten Schnur erhält man auch hierbei in den mittleren Kammern der positiv gelagerten Röhre nur vier dicke Schichten, während die negative Röhre von einem ungeschichteten, kaum sichtbaren Nebel erfüllt ist. Die Verkürzung der Schnur ruft sogleich in beiden Röhren scharfe Schichten in gröfserer Zahl hervor, falls die Schlagweite dazu hinlänglich grofs ist.

---

### Metallischer Widerstand.

Bei Untersuchung des Einflusses *metallischer Widerstände* auf die Schichtenbildung in den Holtz'schen Röhren habe ich mich im Ganzen leider auf aufgerollte Drahtmassen beschränken müssen, — leider sage ich, indem dadurch die Erscheinungen complicirt werden, da die Entladungen der Flaschen nothwendig in den Drahtwindungen Inductionen hervorrufen müssen, die, wenn sie auch in gerad ausgespannten, langen Drähten nicht gänzlich fehlen, doch hier jedenfalls viel schwächer sind. Die Verschiedenheit, welche

Drahtrollen in ihrer Wirkung gegenüber nassen Leitern zeigen, sind ohne Zweifel, wenigstens gröfstentheils, diesen Inductionen zuzuschreiben. Ich werde weiterhin einen Beweis dafür beibringen.

Solcher Drahtrollen habe ich vier angewandt, alle aus Kupferdraht gebildet. No. 1 enthielt einen Draht von ungefähr 1600 Fufs Länge und 1 Mllm. Dicke; No. 2 einen von ungefähr 10000 Fufs Länge und $0^m,25$ Dicke; No. 3 und No. 4 waren die bereits S. 4 und 5 erwähnten Drahtrollen von respective 2457 und 15610 Siemens'schen Widerstands-Einheiten.

Es würde ermüdend seyn, wollte ich alle Specialitäten in der Wirkung dieser Drahtrollen ausführlich beschreiben. Es hätte auch keinen sonderlichen Nutzen, da die Erscheinungen selbst nach der Individualität der Röhren nicht ganz gleich sind. Ich will daher nur Einiges anführen, was mir allgemeine Eigenschaft solcher Drahtrollen zu seyn scheint.

Alle Rollen wirken sichtlich schon auf die Schichten der *funkenlosen* Entladung. No. 1, No. 2 und No. 3 verschönern sie; No. 4 dagegen macht sie verworren, dicker und minder zahlreich, wenn die Röhre die *positive* Lage hat; befindet diese sich aber in *negativer* Lage, so verschwinden die Schichten ganz und man hat nur einen blassen gleichförmigen Nebel in der Röhre, während No. 2 und No. 3 auch bei dieser Lage schöne Schichten entwickeln; in geringerem Grade gilt dieſs selbst von No. 1.

Geht man zu der *Entladung mit Funken* über, so ergiebt sich gleichmäfsig bei allen Drahtrollen, dafs der Strom nur bei sehr kleinen Schlagweiten, die höchstens bis zu *einer* Linie gehen dürfen, ein *einfacher* ist. Bei gröfseren Schlagweiten, auch nur von anderthalb Linien, hat man einen doppelten, einen hin- und herlaufenden, wobei anfangs der rücklaufende der schwächere ist. Man erkennt dieſs theils an der Färbung der Röhre an ihren Enden, von denen das eine gelb, das andere blau erscheint, theils daran, dafs in dem dunklen Raum am gelben Ende neue Schichten ent-

stehen, deren Convexität der der ursprünglichen entgegen liegt. Bei fernerer Vergrößerung der Schlagweite nehmen die Schichten des rücklaufenden Stroms immer mehr an Intensität zu und zugleich färben sich beide Enden der Röhre gelb.

Leitet man die Entladungen durch zwei verkehrt neben einander gelegte Röhren, so gelangt man, bei allmähliger Vergrößerung der Schlagweite bald zu einem Punkt, wo, neben den anfänglichen Schichten in der positiv gelagerten Röhre, auch solche in der negativ liegenden zum Vorschein kommen, die entgegengesetzte Krümmung haben. Die Schlagweite darf aber eine gewisse Größe nicht überschreiten, sonst entstehen in beiden Röhren Doppelströme. Eine Schlagweite von ungefähr anderthalb Linien schien mir die zweckmäßigste zu seyn, um die beiden Ströme so zu trennen, daß man den einen bloß in der positiv gelagerten Röhre bekommt und den andern in der negativ gelagerten.

Diese Erkennungs- und Sonderungsweise hin- und herlaufender Ströme mittelst Holtz'scher Röhren ist wohl einfacher und demonstrativer als das zu gleichem Zweck von Gassiot bei Inductionsströmen und von Paalzow bei Flaschen-Entladungen angewandte Mittel der Wirkung eines kräftigen Elektromagnets. Ich werde weiterhin zeigen, daß das Gaugain'sche Ventil ein noch besseres Mittel zur Erreichung desselben Zweckes ist.

---

Um mit einiger Sicherheit zu erfahren, ob die *Windungen* eines Drahts einen Einfluß auf die *Schichtenbildung* haben würden, spannte ich 100 Fuß eines $\frac{1}{6}$ Mllm. dicken Kupferdrahts auf einem Glasrahmen aus, in solcher Weise, daß die Umgänge 10 Linien von einander entfernt blieben, ich also wohl annehmen konnte, daß sie keine merkliche Inductionswirkung aufeinander ausübten, der Draht demnach als ein gerad ausgespannter zu betrachten sey. Diesen Draht verglich ich mit der Rolle No. 1, die, wie gesagt, 1600 Fuß Kupferdraht von 1 Mllm. Dicke enthält. Aus den angegebenen Dimensionen geht hervor, daß der gerade Draht einen

mehr als doppelt so grofsen Widerstand als der aufgerollte darbieten mufste, und das bestätigte auch ein eigends deshalb angestellter galvanometrischer Vergleich. Dennoch war seine schichtenbildende Wirkung so gut wie Null, während der aufgerollte Draht dieselbe sehr ausgeprägt zeigte.

Mit dem geraden Draht erhielt ich wohl, so lange keine Funken im Schliefsungsbogen vorhanden waren, eine lichtschwache unstete Schichtung; allein so wie nur ein kleiner Funke eingeschaltet ward, verschwand dieselbe, und statt deren erschien bei jeder Entladung ein gleichförmiges weifses Licht, sowohl bei positiver, als bei negativer Lage der Röhre. Und als den Entladungen zwei verkehrt nebeneinander gelegte Röhren dargeboten wurden, gingen dieselben bei Schlagweiten von einer bis zwei Linien, stets nur durch die positiv gelagerte, und zwar mit weifsem ungeschichtetem Licht. Von Doppelströmen war in allen diesen Fällen nichts zu sehen.

Der aufgerollte Draht dagegen gab bei denselben Schlagweiten nicht allein in den einzelnen Röhren sehr guten Schichten, sondern auch in zwei verkehrt nebeneinander liegenden Röhren ganz unzweideutige Beweise von Bildung doppelter Ströme, indem in beiden Röhren Schichten entstanden, welche Krümmungen von entgegengesetzten Lagen hatten.

Hiernach ist also klar, dafs die Windungen des Drahts und die damit verknüpften Inductionswirkungen einen entschiedenen Einfluſs auf Bildung von Schichten und Doppelströmen ausüben.

Diefs gilt übrigens nicht allein von Holtz'schen Röhren, sondern auch von anderen Röhren, sobald sie überhaupt nur zur Schichtenbildung geeignet sind.

---

### Verzweigung mit ungleichem Widerstand.

Der *explosive* Strom zeigt bei der Verzweigung eine wesentliche Verschiedenheit von dem *continuirlichen* und *discontinuirlichen*. Leitet man nämlich die letzteren Strom-

formen durch zwei verkehrt nebeneinandergelegte Holtz'sche Röhren, so gehen sie, wie S. 8 und 11 gezeigt, überwiegend immer durch die Röhre von positiver Lage, und kein Widerstand, der in den diese Röhre enthaltenden Zweig eingeschaltet wird, ist vermögend dieses Uebergewicht aufzuheben.

Bei dem *explosiven* Strom, d. h. bei den mit Funken in freier Luft verknüpften Flaschen-Entladungen, bedarf es dagegen gar keines übergrofsen Widerstands in dem Zweig der positiv gelagerten Röhre, um den Strom in derselben schwächer zu machen als den in der anderen Röhre. Diefs gilt sowohl für den Fall, dafs in beiden Zweigen eine nasse Schnur oder ein Metalldraht, als für den, dafs in den einen eine Schnur und in den andern ein Metalldraht eingeschaltet worden ist.

So unterlag die positiv gelagerte Röhre, als ihr Zweig 12 Zoll der nassen Schnur enthielt, während in dem Zweig der anderen Röhre 6 Zoll dieser Schnur befindlich waren Beide Röhren gaben übrigens geschichtetes Licht.

Als die Rolle No. 2 in den Zweig der positiv gelagerten Röhre eingeschaltet war, und der Zweig der anderen Röhre nur ein Fufs Metalldraht enthielt, ging der Strom, so lange ich keine Funken entstehen liefs, freilich überwiegend und zwar mit geschichtetem Licht durch die positive Röhre (während die negative nur einen matten Nebel zeigte); allein so wie ich durch Abziehen der Elektrode von der Hülfskugel einen Funken bildete, sprang der Strom mit hellem ungeschichtetem Lichte in die negative Röhre über, und die positive war nun ihrerseits mit einem schwachen Nebel erfüllt.

Ganz ebenso waren die Erscheinungen als im letzteren Fall die Rolle No. 2 durch eine nasse Schnur von 6 Zoll Länge ersetzt wird.

### Combinirter Widerstand.

Die Eigenschaft der Drahtrollen, Doppelströme mit geschichtetem Licht hervorzurufen [1]), wird mannigfach modifi-

1) Es ist kaum zu bemerken nöthig, dafs Doppelströme und Lichtschichtung

cirt, und selbst annullirt, wenn man sie mit einer nassen Hanfschnur combinirt, die man entweder neben oder hinter einer solchen Rolle in den Schliefsungsbogen einschaltet. Ich will davon nur einige Beispiele anführen.

Rolle No. 3, hinter zwei verkehrt neben einander gelegten Röhren eingeschaltet, giebt für sich bei 2 Lin. Schlagweite, in der positiven Röhre schöne, helle Schichten des einfachen normalen Stromes, in der negativen Röhre dagegen zwar ebenso helle, aber complicirte Schichten, da sie bald nach der einen, bald nach der andern Seite gekrümmt sind, was wie die Färbung an beiden Enden, unverkennbar das Daseyn eines Doppelstromes anzeigt.

Schaltet man nun *hinter* der Rolle eine nasse Hanfschnur ein, erst von einen Zoll Länge, dann successive von 2, 4, 6 und 12 Zoll, so findet man bei 1 und 2 Zoll die complicirten Schichten in der negativen Röhre schwächer werden, gleich wie die Färbungen an den Enden, aber doch noch sichtbar bleiben; bei 4, 6 und 12 Zoll aber sind sie vollständig verschwunden, und man hat nur die Schichten des einfachen normalen Stromes in der positiv gelegenen Röhre, welche durch alle diese successiven Einschaltungen nichts von ihrer Helligkeit eingebüfst haben.

Schreitet man nun dazu, dieselben Schnüre successive neben der Drahtrolle einzuschalten, so erhält man bei 1 und 2 Zoll gar keine Schichten; die positiv gelegene Röhre ist mit einem hellen weifslichen Nebel gefüllt, während das negative Ende gelb fluorescirt; die andere Röhre zeigt nur einen ganz matten Schimmer. Bei 4, 6 und 12 Zoll hat man dagegen in der positiv gelegten Röhre schöne helle Schichten des einfachen normalen Stromes, während die andere Röhre auch jetzt noch dunkel bleibt.

Anders gestalten sich die Sachen bei der Drahtrolle No. 4. Ohne Einschaltung der Hanfschnüre giebt sie bei 2 Lin.

in keinem Zusammenhange stehen. Es giebt einfache und doppelte Ströme mit und ohne Lichtschichtung. Ja es scheint sogar, dafs in einer und derselben Röhre der eine der Doppelströme geschichtetes und der andere ungeschichtetes Licht zu geben vermag.

Schlagweite die beiden Ströme vollständig getrennt, den normalen in der positiv gelegenen Röhre, und den entgegengesetzten in der negativen Röhre. Doch sind die Schichten der beiden Ströme nicht gleich; die in der positiven Röhre sind zwar hell und breit, aber etwas verwaschen, wogegen die in der negativen zwar lichtschwächer, aber schärfer, schmäler und zahlreicher sind.

Die Einschaltung der Hanfschnüre *hinter* der Drahtrolle wirkt nun wieder vorzugsweise auf letztere Schichten; bei 1 Zoll sind sie schon schwach, bei 2 Zoll noch schwächer, und bei 4, 6 und 12 Zoll ganz verschwunden, während die Schichten in der positiven Röhre ihre Helligkeiten behalten und klarer werden, dabei noch die Sonderbarkeit zeigend, dafs sich in jeder Kammer die vordere Schicht gleichsam von den übrigen absondert, und gegen die Axe der Röhre schief stellt.

*Neben* dieser Rolle eingeschaltet, geben die Hanfschnüre zu denselben Erscheinungen Anlafs wie bei der Rolle No. 43.

### Gasiger Widerstand.

Die durch den Widerstand starrer und flüssiger Substanzen bei der *Entladung mit Funken* hervorgerufene Schichtenbildung mufste begreiflich die Frage erregen, ob auch der *Widerstand gasiger Substanzen* eine ähnliche Wirkung bei dieser Entladungsweise ausüben würde. Es hatte diefs freilich nach dem Verhalten verdünnter Gase bei der funkenlosen Entladung (S. 14) vorweg einige Wahrscheinlichkeit für sich; allein es war doch nicht mit Bestimmtheit vorauszusehen, in wiefern etwa der Funke in freier Luft diefs Verhalten abändern würde.

Ich schritt also zum Versuch. Ich verband fünf Röhren, nämlich drei Holtz'sche und zwei der S. 9 erwähnten, welche zusammen eine Länge von zehn Fufs hatten, durch kurze Drähte so mit einander, dafs sie für die Entladungen der Flaschen (S. 15) eine einzige Leitung bildeten. Schon ohne Funken in freier Luft zeigte sich die dieser Entladungsweise eigene sehr bewegliche und etwas

verworrene Schichtung, und, so wie man einen Funken entstehen liefs, wurde dieselbe eben so stetig, scharf und hell, wie sie durch den Widerstand einer starren oder flüssigen Substanz erzeugt wird. Es ist darnach klar, dafs von zwei evacuirten Röhren, die in allen Dingen bis auf die Länge einander gleich sind, die lange eine Schichtenbildung zeigen könnte, unter denselben Umständen, unter welchen die kurze keine gäbe.

Es traten dabei aber einige Sonderbarkeiten auf. Zunächst durfte die Schlagweite der Funken nicht grofs seyn. Betrug sie etwas über zwei Linien, so entstanden keine Schichten mehr, sondern statt deren erschien in allen Röhren ein gleichförmiges helles Licht bei jeder Entladung. Allein selbst bei kleineren Schlagweiten gaben nicht alle Entladungen Schichten. Wiewohl nämlich die Maschine mit möglichster Gleichförmigkeit gedreht wurde, so erfolgten die Entladungen doch nicht in gleichen Intervallen; vielmehr wechselten fortwährend schnellere mit langsameren. Und nun zeigte sich die Merkwürdigkeit, dafs die Schichtenbildung blofs bei den schneller aufeinander folgenden Entladungen zum Vorschein kam, das homogene Licht dagegen bei den langsameren, die vermuthlich stärker waren. Diese Erscheinung hat einige, wiewohl entfernte Aehnlichkeit mit der auf S. 19 angeführten.

Es leidet wohl keinen Zweifel, dafs ein noch gröfserer Widerstand des Gases die Schichtenbildung bei grofser Schlagweite der Entladungsfunken zu Stande gebracht haben würde. Allein schon aus dem angeführten Resultat geht zur Genüge hervor, dafs ein verdünntes Gas dieselbe Verzögerung der Entladungen bewirkt, durch welche man die Wirkung starrer und flüssiger Substanzen erklärt hat, wenn sonst auch der Widerstand eines Gases nicht mit dem der letzten Substanzen zu identificiren ist.

Dafs die Leitungsfähigkeit eines verdünnten Gases anderer Natur ist als die der starren und flüssigen Substanzen, geht schon aus der bekannten Thatsache hervor, dafs dieselbe überhaupt erst bei einer gewissen Intensität oder Ten-

sion des Stromes anhebt. Ich habe im Laufe der vorliegenden Untersuchung Gelegenheit gehabt, noch einige andere Thatsachen zu beobachten, die gleichfalls einen Beweis dafür liefern.

Verzweigt man nämlich den Influenzstrom zwischen einer Holtz'schen (oder einer anderen mit verdünntem Gase gefüllten) Röhre und einer nassen Schnur oder einem Metalldraht, so geht der Strom, *so lange er continuirlich ist*, fast ausschliefslich nur durch die flüssige oder starre Substanz. Wie grofs auch deren Widerstand genommen seyn mag: die Röhre bleibt dunkel, und läfst im besten Falle nur einen ganz unbedeutenden Theil der Elektricität hindurch. Ich habe diefs constatirt durch nasse Schnüre von 1 bis 15 Fufs Länge und durch die Drahtrollen No. 1 bis No. 4.

So wie man aber den Strom *discontinuirlich* macht, wird auch die Röhre unter allen Umständen leuchtend, und verstattet also einem ganz beträchtlichen Theil des Stroms den Durchgang.

Aehnliches gilt von dem *explosiven* Strom oder den Flaschen-Entladungen; doch hängt hier der Erfolg von der Schlagweite der Entladungsfunken ab. Je geringer der Widerstand der starren oder flüssigen Substanz ist, desto gröfser mufs die Schlagweite der Funken seyn, wenn die Entladung durch die Röhre gehen soll, was übrigens, wenn es geschieht, entweder mit gleichförmigem oder mit geschichtetem Licht geschieht, je nachdem der Zweig, welcher die Röhre enthält, aufserdem einen kurzen Metalldraht oder eine nasse Schnur einschliefst. Man sieht, dafs das Ohm'sche Verzweigungsgesetz hier keine Anwendung findet.

### Holtz'sche Röhre als Doppelflasche.

Belegt man eine Holtz'sche Röhre nach ihren beiden Enden hin mit einem ungefähr zwei Zoll breiten Ring von Stanniol, so kann man sie als luftleere Doppelflasche gebrauchen. Quer auf die Elektroden der Maschine gelegt, zeigt sie dann, wenn letztere auseinander gezogen werden,

und zugleich eine nasse Schnur eingeschaltet ist, in ihrem Innern ein Licht, worin man deutlich den Ladungsstrom von dem Entladungsstrom unterscheiden kann. Der erstere giebt nämlich ungeschichtetes Licht und der letztere geschichtetes. Am deutlichsten sind die Schichten, wenn die Röhre die positive Lage hat, d. h. die Trichterspitzen gegen die Convexität der Schichten gerichtet sind.

Mittelst dieser Doppelflasche kann man nun wieder in einer andern Holtz'schen Röhre, die man, gleichviel in welcher Lage, in den Schliefsungsbogen eingeschaltet hat, schöne Schichten entwickeln. Nur sind sie am schönsten bei einer Schlagweite, bei welcher die Schichten in der Röhrenflasche schon das Maximum ihrer Deutlichkeit überschritten haben.

Es zeigt sich übrigens auch bei dieser Gelegenheit, wie sehr die Schichtenbildung von der Wanddicke der Flasche abhängt. Meine gewöhnliche luftleere Röhrenflasche hat gleiche Dimensionen und gleiche Belege mit der eben angewandten Holtz'schen Flasche, aber eine mehr als doppelt so starke Wanddicke. Sie giebt mit einer 1 Fufs langen Schnur gar keine Schichten in der Holtz'schen Röhre und mit einer 3 Fufs langen sehr undeutliche, während die aus der Holtz'schen gebildete Flasche in beiden Fällen in jener Röhre sehr schöne Schichten erzeugt. Mit einer Schnur von 15 Fufs Länge lieferten beide Flaschen keine Schichten mehr.

### Versuche mit dem Gaugain'schen Ventil.

Die Holtz'sche Röhre hat mir Veranlassung gegeben, einige analog eingerichtete Röhren in Untersuchung zu nehmen, zunächst solche mit ungleich grofsen Elektroden. Ich habe zwei Paare von denselben anfertigen lassen. Die Röhren des einen Paares sind $1\frac{1}{2}$ Fufs lang und $10\frac{1}{2}'''$ dick, die des anderen 1 Fufs lang und $13\frac{1}{2}'''$ dick. Alle enthalten an dem einen Ende eine Aluminiumscheibe, welche den Querschnitt ausfüllt, und an dem anderen Ende einen Draht desselben Metalls von $0^{mm},8$ Dicke. Bei dem ersten Paar

ragen diese Drähte etwa einen Zoll tief in die Röhren hinein, bei dem zweiten Paare sind sie dagegen dicht am Eintritt in die Röhren abgeschnitten. Die letzteren Röhren stellen also Gaugain'sche Ventile vor. Sämmtliche Röhren enthalten Wasserstoff, so weit verdünnt als es mittelst der Quecksilberpumpe zu bewerkstelligen möglich war. Durch diese Füllung und diese Verdünnung unterscheiden sich meine Gaugain'schen Ventile von den bisher angewandten.

Verhalten zum Inductionsstrom.

Bekanntlich liefert das Inductorium zwei Ströme, einen beim Schliefsen und einen beim Oeffnen der Kette, die bei andauernder Unterbrechung der Strombahn fortwährend mit einander abwechseln und entgegengesetzte Richtungen haben. Diefs complicirt die Erscheinungen, da derselbe Pol, der für den einen Strom positiv ist, für den anderen negativ wird.

Ich begann damit, eins der Ventile so einzuschalten, dafs die Scheibe, also die gröfsere Fläche, zum negativen Pol des Oeffnungsstroms ward. Der Erfolg war: dafs nur dieser Oeffnungsstrom durchging. Von dem positiven Drahte aus verbreitete sich eine helle, selbst bei vollem Tageslicht sichtbare Lichtsäule, bestehend aus dicken, verworrenen Schichten, die bis über die Mitte der Röhre hinwegreichte; dann folgte ein dunkler Raum von etwa anderthalb Zoll und nun eine bläuliche Zone von ungeschichtetem Licht, welches sich der Scheibe anschlofs.

Wurde hierauf das Ventil umgekehrt, so dafs der Draht also die kleinere Fläche, den negativen Pol des Oeffnungsstroms bildete, so zeigte das für diesen Strom negative Ende der Röhre ein schön gelbes Fluorescenzlicht, und der ganze übrige Raum war erfüllt von einem violetten Lichtnebel, in welchem sich nur bei aufmerksamer Betrachtung einige schwache Schichten erkennen liefsen.

Es wurden nun beide Ventile nebeneinander eingeschaltet, in gleicher Lage, und zwar beide mit ihrem Draht dem negativen Pol des Oeffnungsstroms zugewandt. Der Erfolg

war: aufser dem schönen Fluorescenzlicht in der Nähe der Drähte, das Zerfallen des erwähnten Nebels in deutliche Schichten, deren Krümmung gegen die Scheibe convex war. Da die Schichten des elektrischen Lichts, wenn sie gekrümmt sind, ihre Convexität immer dem negativen Pol zuwenden, so mufste also die Scheibe negativ seyn, und da der Draht am anderen Ende der Röhre, wie das Fluorescenzlicht zeigte, ebenfalls negativ war, so gab diese Erscheinung eine augenfällige und unzweifelhafte Bestätigung der schon früher von Hrn. Riefs gefundenen Thatsache, dafs bei der angegebenen Lage des Ventils beide Partialströme, der Schliefsungs- und der Oeffnungsstrom, hindurchgehen, wobei es freilich noch fraglich bleibt, ob der Durchgang des ersteren vollständig sey.

Der Durchgang des Schliefsungsstroms läfst sich auch schwächen und dafür der des Oeffnungsstroms verstärken oder sichtbarer machen, wenn man die beiden Ventile nicht neben-, sondern hintereinander in der angegebenen Richtung anwendet. Die Schichten des letzteren Stroms treten dann viel schärfer und klarer hervor, und die des ersteren sind so gut wie verschwunden. Wendete man drei oder vier Ventile in der eben bezeichneten Lage an, so würde allem Vermuthen nach der Schliefsungsstrom vollständig zurückgehalten werden, wie er es wird, wenn man die Elektricität vor dem Eintritt in das verdünnte Gas eine Luftstrecke in Funken durchspringen läfst.

Durch die beiden eben genannten Combinationen der Ventile lassen sich indefs die Partialströme nicht getrennt darstellen. Eine solche Sonderung erhält man aber, wenn man die Ventile wiederum nebeneinander legt, jedoch in *verkehrter* Lage.

Dann geht der Oeffnungsstrom blofs durch dasjenige Ventil, dessen Scheibe für ihn den negativen Pol bildet, während der Schliefsungsstrom seinen Weg durch das andere Ventil nimmt.

Da letzterer Strom und letzteres Ventil dem ersteren Strom und ersteren Ventil in Richtung entgegengesetzte sind,

so ist klar, dafs beide Partialströme den leichteren Durchgang finden, wenn die Scheibe, also die gröfsere Fläche, für sie den negativen Pol bildet.

Das Licht beider Ströme ist übrigens geschichtet, schwächer und zarter jedoch beim Schliefsungs- als beim Oeffnungsstrom; auch hat man dunkle Räume und negatives Licht, aber die schön gelbe Fluorescenz fehlt, weil in beiden Röhren der Draht den positiven Pol bildete.

Alle diese Versuche wurden mit meinem gröfseren Inductorium von 15610 Widerstands-Einheiten angestellt. Als ich dieses vertauschte mit einem kleineren, zu welchem die vorhin erwähnte Drahtrolle No. 2 gehört, waren die Erscheinungen insofern anders, als von dem Schliefsungsstrom nichts zu sehen war. Bei dem Versuch, den gemischten Strom dieses kleineren Instruments durch zwei verkehrt gelegte Ventile zu verzweigen, erschien nur der Oeffnungsstrom, der durch das Ventil mit negativer Scheibe ging, und zwar mit geschichtetem Lichte. Man sieht also, dafs die Erscheinungen zum Theil von der Intensität des Stromes abhängen.

### Verhalten zum Influenzstrom.

Zunächst untersuchte ich das Verhalten der Ventile gegen den *continuirlichen Influenzstrom.*

Wenn man ein einziges Ventil so legt, dafs die Scheibe die positive Elektrode bildet, so ist das Licht des hindurchgehenden Stroms ungeschichtet. Es geht in Gestalt einer breiten weifslichen Lichtsäule von der Scheibe aus bis über die Mitte der Röhre hin, dann folgt ein dunkler Raum von gut zwei Zoll Länge, und den Schlufs bildet eine bläuliche Zone von anderthalb Zoll, die sich der kleinen negativen Drahtfläche anlegt.

Bei *umgekehrter* Lage des Ventils ist das Licht zwar ebenfalls ungeschichtet, aber es bildet eine lange, schmale Säule, auf welche kein deutlicher dunkler Raum folgt.

Legt man *zwei* Ventile in *verkehrter* Richtung nebeneinander und setzt sie dem continuirlichen Strome aus, so

geht er nur durch dasjenige, in welchem die Scheibe, also die gröfsere Fläche die positive Elektrode ist. Eine Umkehrung des Systems ändert in dieser Beziehung nichts; nur geht der Strom jetzt durch das andere Ventil, zum Beweise dafs die Erscheinungen nicht etwa durch eine verschiedene Beschaffenheit beider Röhren hervorgerufen wird.

Es ist also gewifs, dafs der *continuirliche Influenzstrom* sich hinsichtlich seines Durchgangs durch Ventile *umgekehrt* verhält wie der *Inductionsstrom*. Auch würden die Holtz'schen Röhren sich umgekehrt wie die Ventile gegen diesen Influenzstrom verhalten, wenn man nicht annehmen will, dafs in jeder Kammer dieser Röhren die Trichterbasis die grofse, und die Spitze des nächstfolgenden Trichters die kleine Fläche der Ventile vorstelle.

Der leichtere Durchgang, den der continuirliche Strom durch das Ventil mit positiver Scheibe findet, ist, wie bei der Holtz'schen Röhre, nicht durch einen äufseren Widerstand aufzuheben. Vergebens habe ich in den Zweig, welcher dieses Ventil enthielt, die grofse Drahtrolle No. 4 oder die nasse Hanfschnur von 15 Fufs Länge eingeschaltet: Der Strom nahm unverändert seinen Weg blofs durch dieses Ventil.

So wie man aber den Strom *discontinuirlich* macht, dadurch, dafs man vor oder hinter den Ventilen Funken in freier Luft überschlagen läfst, ändert sich plötzlich die Scene. Der Strom springt nämlich in dasjenige Ventil über, in welchem die Scheibe die negative Elektrode ist, oder anders gesagt, die positive Elektricität geht nun von der kleinen Fläche zur grofsen. Der discontinuirliche Influenzstrom verhält sich also wie der Inductionsstrom [1]).

1) Diese Erscheinung, die mit der S. 11 von der Holtz'schen Röhre angeführten übereinkommt, habe ich auch unter ganz anderen Umständen beobachtet. Ich besitze nämlich zwei sogenannte Spectralröhren, d. h. Röhren, die an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasen und in dem mittleren Theil zum Lumen einer Thermometerröhre verengt sind. Beide sind von gleichen Dimensionen, allein die eine enthält *Wasserstoff* und die andere *Stickstoff*. Verzweige ich den Influenzstrom zwischen diesen Röhren, so geht er, so lange er *continuirlich* ist, nur

Zur Erlangung dieses Resultates ist aber nothwendig, dafs die eingeschaltete Funkenstrecke eine kleine sey, etwa $0^{mm},25$ betrage. Dann geht nichts oder fast nichts durch das Ventil mit positiver Scheibe; ist sie aber gröfser, so geht auch ein ansehnlicher Theil des Stroms durch das letztere. Immer aber ist der Strom in dem Ventil mit negativer Scheibe kräftiger und heller leuchtend als in dem anderen, umgekehrt liegenden.

Manchmal zeigt sich die Anomalie, dafs, wenn man die Funkenstrecke ausschaltet, also vom discontinuirlichen Strom zum continuirlichen zurückgeht, das Licht dennoch in dem Ventil mit negativer Scheibe verbleibt. Allein man braucht dieses Ventil nur auf einen Augenblick am negativen Ende mit der Hand zu berühren, um sogleich das Licht in das Ventil mit positiver Scheibe überspringen zu sehen.

Das Licht des discontinuirlichen Stroms ist übrigens ebenfalls ungeschichtet, weicht aber darin von dem des discontinuirlichen ab, dafs es viel heller ist und am negativen Ende des Ventils keinen dunklen Raum zeigt, sondern dasselbe gleichmäfsig erfüllt. Es ist in beiden Lagen des Ventils ziemlich gleich, und in beiden erglänzt auch das negative Ende desselben mit schön gelbem Fluorescenzlicht.

Uebergehend zum *explosiven* Strom suchte ich zunächst die *funkenlose Entladung* hervorzubringen.

Will man dabei gut *geschichtetes* Licht erhalten, so mufs die Scheibe des Ventils die negative Elektrode bilden. Bei umgekehrter Lage des Ventils bekommt man entweder keine oder eine schwache und verworrene Schichtung.

Allein auch in der ersteren Lage hängt der Erfolg von

durch den *Wasserstoff*, als den besseren Leiter; sowie ich ihn aber *discontinuirlich* mache, geht er durch beide Gase in ziemlich gleicher Stärke. Das Uebergewicht des Wasserstoffs beim continuirlichen Strom wird nicht aufgehoben, wenn man in seinen Zweig eine nasse Schnur von 1 oder 2 Fufs Länge einschaltet; aber beim discontinuirlichen Strom erglänzt dann die Stickstoffröhre noch heller mit der ihr eigenthümlichen schön blauen Farbe, gegen welche die der Wasserstoffröhre ganz erbleicht. Leitet man nun Flaschen-Entladungen durch das System, so gehen sie mit hellem weifsen Licht nur allein durch die Stickstoffröhre.

der Beschaffenheit der Ladevorrichtung und des Widerstandes ab.

Nimmt man statt Flaschen die S. 13 erwähnten dünnen *Glimmertafeln*, so bekommt man schon mit dem geringen Widerstand eines kurzen metallischen Verbindungsgliedes sehr gute Schichten, die durch Einschaltung der grofsen Drahtrolle No. 4 noch verschönert werden (wenigstens in dem einen meiner Ventile; in dem anderen werden sie dadurch verschlechtert). Ebenso sind die Schichten sehr gut bei Einschaltung einer nassen Schnur von 6 oder 12 Zoll; nimmt man aber die 15 Fufs lange Schnur, so gehen sie fast in gleichförmiges Licht über.

Anders gestalten sich die Erscheinungen, wenn man die Glimmertafeln durch die S. 15 erwähnten kleinen Flaschen ersetzt. Dann giebt das Ventil, selbst wenn die Scheibe negative Elektrode ist, mit einem kurzen metallischen Verbindungsglied, nur ein gleichförmiges ungeschichtetes Licht, welches sich jedoch, wie vorhin, durch die Drahtrolle No. 4 (und auch schon durch kleinere Drahtrollen) in schöne Schichten auflösen läfst. (Darin verhalten sich meine beiden Ventile vollkommen gleich.) Eine nasse Schnur dagegen liefert bei verschiedener Länge (1 Zoll bis 15 Fufs) entweder ungeschichtetes Licht oder schwache verworrene Schichten.

Der Widerstand der starren und flüssigen Substanzen läfst sich bei den funkenlosen Entladungen im Ventil auch durch den eines verdünnten Gases ersetzen.

Einen einfachen Beweis hiervon giebt die Thatsache, dafs während *ein* Ventil unter den angegebenen Umständen keine Schichten liefert, man solche sogleich bekommt, so wie man *zwei* Ventile in derselben Lage (Scheibe negativ) hintereinander vom Strom durchlaufen läfst. Jedoch sind die Schichten nur matt und in einen Nebel eingehüllt; schön werden sie dagegen, wenn man hinter *einem* Ventile (in der angegebenen Lage) zwei Holtz'sche Röhren einschaltet, besonders bei positiver Lage derselben. Wunderlich genug verschlechtern sie sich aber wieder, sowie der

gasige Widerstand noch durch Hinzufügung der beiden dünnen, langen, auf S. 9 erwähnten Röhren vergrößert wird.

Die von *Funken begleitete Entladung* hat, so lange sich außer dem Ventil und der Luftstrecke nur ein kurzer metallischer Leiter in dem Schließungsbogen befindet, nichts Merkwürdiges. Welche Lage auch das Ventil haben mag: immer ist das Licht bei der Entladung ein sehr helles, ungeschichtetes, welches die ganze Röhre gleichmäßig erfüllt.

Mannigfach und räthselhaft werden aber die Erscheinungen, wenn man *eine nasse Schnur* in die Stromesbahn einschaltet und successive die Schlagweite vergrößert, wobei es gerathen ist statt der Glimmertafeln, die leicht durchschlagen werden, sich der S. 15 erwähnten Flaschen zu bedienen.

Wenn das Ventil die Lage hat, daß die Scheibe die positive Elektrode bildet, so ist das Licht darin anfangs, bei sehr kleinen Schlagweiten, nicht verschieden von dem des discontinuirlichen Stromes. Es scheint dann gar keine Ladung der Flaschen stattzufinden. Bei Vergrößerung der Schlagweite nimmt das Licht immer mehr ab, so daß die Röhre fast dunkel wird, mit Ausnahme des negativen Endes, welches lebhaft gelb erglänzt. Erst bei fernerer Vergrößerung der Schlagweite wächst wiederum die Intensität des Lichts, welches übrigens immer ein ungeschichtetes ist.

Kehrt man hierauf das Ventil um, so daß die Scheibe zur negativen Elektrode wird, und vergrößert nun allmählig die Schlagweite, so beobachtet man Folgendes: Erst hat man das neblige Licht des discontinuirlichen Stromes, dann wird die Röhre dunkel, mit Ausnahme eines leuchtenden Punktes an der Spitze des positiven Drahts und eines gelben Fluorescenzlichts an der negativen Scheibe, und nun, im dritten Stadium, treten am Draht schöne, scharf begränzte Schichten auf, anfangs in geringer Anzahl, aber fortwährend sich mehrend, so daß sie zuletzt die halbe Röhre erfüllen, wogegen die andere Hälfte von dem dunklen Raum und dem Fluorescenzlicht eingenommen wird. Bei

noch mehr vergrößserter Schlagweite werden diese Schichten, ohne sich weiter auszudehnen, heller, breiter, aber auch verwaschener, so daſs sie zuletzt in eine fast homogene Lichtmasse zusammenflieſsen.

Nach der Größse des flüssigen Widerstands sind die Erscheinungen etwas verschieden. Namentlich erfordert das Stadium der Schichtenbildung bei kurzen Schnüren eine größsere Schlagweite als bei langen. Ich benutzte zu den vorstehenden Versuchen Schnüre von 6, 12 und 24 Zoll. Mit der 15 Fuſs langen Schnur konnte ich die dunkle Periode nur sehr schwierig erlangen; nur hin und wieder gab eine Entladung Dunkelheit, die meisten waren mit Schichten verknüpft.

Aehnliche Erscheinungen finden statt, wenn man den Entladungen, unter den obigen Umständen, *zwei* verkehrt nebeneinander gelegte Ventile darbietet.

Welche Schlagweite man auch anwenden mag: immer gehen die Entladungen durch dasjenige Ventil, welches die Scheibe zur negativen Elektrode hat; das daneben liegende Ventil bekommt nichts von denselben. Dabei ist die Lichterscheinung verschieden nach der Größse der Schlagweite. Ist sie klein, beträgt sie etwa 0,5 Lin., so bekommt man eine Reihe schmaler, mäſsig heller und sehr bewegter Schichten, die sich bald verlängert, bald verkürzt. Bei Vergrößserung der Schlagweite nehmen diese Schichten ab, und wenn sie etwa auf 2 Lin. gestiegen ist, sind sie gänzlich verschwunden. Die Entladungen erfolgen nun fast lichtlos; man erblickt bloſs einen leuchtenden Punkt an der positiven Drahtfläche und gelbes Fluorescenzlicht an der negativen Scheibe; dazwischen ist die ganze Röhre so gut wie dunkel. So wie man aber die Schlagweite ferner vergrößsert, treten wiederum Schichten auf, die, wenn dieselbe 4 bis 6 Lin. beträgt, sehr schön sind, viel heller und ruhiger als bei kleinen Schlagweiten.

Bei Schlagweiten von 4 bis 6 Lin. folgen die Entladungen nicht sehr rasch aufeinander, und da hat man Gelegenheit zu beobachten, daſs sich in den Zwischenzeiten auch

das Ventil, in welchem die Scheibe positive Elektrode ist mit einem matten, ruhigen Licht erfüllt, ähnlich dem des continuirlichen Stromes. Dieses Licht, welches jedesmal im Moment der Schichtenbildung in der danebenliegenden Röhre verschwindet, scheint mir mit der Entladung nichts zu schaffen zu haben, sondern herzurühren von Elektricität, welche an den Flaschen vorbeistreicht, ohne sie zu laden. Diefs wird dadurch bestätigt, dafs es gleich nach einer Entladung schwach ist, allmählich wächst und kurz vor dem Moment einer neuen Entladung am stärksten ist.

Das Verhalten einer *Drahtmasse*, wenigstens in Gestalt einer Drahtrolle, in welcher ich sie allein anwenden konnte, ist dem einer nassen Schnur in einigen Stücken gleich, in anderen aber verschieden von demselben.

Leitet man zunächst die Entladungen, bei Einschaltung einer Drahtrolle, durch ein einziges Ventil in der Lage, dafs die Scheibe die positive Elektrode bildet, so erhält man unter allen Umständen, die Schlagweite mag grofs oder klein seyn, ein sehr helles, gelbes, gleichmäfsiges Licht, in welchem selbst bei Betrachtung durch ein farbiges Glas keine Schichtung zu erkennen ist.

Kehrt man aber das Ventil um, so dafs die Scheibe zur negativen Elektrode wird, so bekommt schon bei kleinen Schlagweiten eine vom positiven Draht ausgehende Reihe schöner Schichten, etwa bis zur Mitte der Röhre, dahinter erst einen dunklen Raum, und dann eine blaue Zone an der negativen Scheibe. Bei Vergröfserung der Schlagweite sind aber die Erscheinungen anders als bei der nassen Schnur. Zunächst nehmen die Schichten fortwährend an Helligkeit zu und es kommt keine Periode, in der sie verschwinden; dann zeigen sich schon bei Schlagweiten unterhalb einer Linie unverkennbare Zeichen von Doppelströmen, die fortwährend deutlicher werden. Bei Schlagweiten von 2 bis 3 Linien sieht man in dem dunklen Raum Schichten von entgegengesetzter Krümmung entstehen, und zugleich erscheint an beiden Enden der Röhre gelbes Fluorescenzlicht. Ich habe diefs bei Einschaltung der Drahtrollen No. 2, 3

und 4 beobachtet; No. 1 dagegen gab nur gleichförmiges Licht, sie war also für das Ventil zu klein.

Dieser, durch Induction in den Windungen der Drahtmasse hervorgerufene Hin- und Hergang des Stroms, den, wie erwähnt, schon die Holtz'schen Röhren so sichtbar machen, läfst sich nun mittelst der Ventile in einer noch ausgezeichneteren Weise darthun.

Dazu ist nur erforderlich, dafs man zwei Ventile in umgekehrter Richtung nebeneinander lege, und durch dieses System den Influenzstrom leite, so wie er durch die Flaschen und die Drahtmasse abgeändert wird. Bei allmähliger Vergröfserung der Schlagweite beobachtet man dann Folgendes. Zuerst (und selbst schon wenn die Schlagweite noch Null ist) hat man blofs Schichten in demjenigen Ventil, dessen Scheibe negative Elektrode ist, während das andere dunkel bleibt. Dann treten auch in diesem Ventile Schichten auf, anfangs schwache, die aber immer mehr an Stärke zunehmen und zuletzt denen im ersteren Ventile, obwohl diese auch intensiver geworden sind, so gut wie vollkommen gleich werden. Die kleine Verschiedenheit, die man noch bemerkt, entspringen offenbar daraus, dafs Reinheit und Verdünnung des Gases in beiden Ventilen nicht absolut gleich sind. In beiden Ventilen gehen die Schichten von der positiven Drahtfläche aus und reichen noch über die Mitte der Röhre hinaus, kommen also einander nicht blofs entgegen, sondern gehen noch eine Strecke nebeneinander fort; ihre Krümmung ist natürlich eine entgegengesetzte. Am besten habe ich diese Erscheinung mit den Drahtrollen No. 2 und 3 beobachtet; mit No. 1 war sie nur unvollkommen, und mit No. 4 erhielt ich in dem einen Ventile keine klaren, sondern breite, etwas verwaschene Schichten.

Somit können denn also auch die Ventile dazu dienen, einen zusammengesetzten Strom sehr augenfällig in seine Bestandtheile zu zerlegen, und wie es scheint, ist dabei die Trennung dieser Bestandtheile eine vollkommenere als bei den Holtz'schen Röhren.

Das Intervall von Schlagweiten, innerhalb dessen bei Einschaltung einer *nassen Schnur* in die Bahn des explosiven Influenzstromes keine Schichtung und überhaupt kein Licht im gröfsten Theil des Ventiles sichtbar ist, bietet Gelegenheit zu einer merkwürdigen Beobachtung dar, welche recht deutlich zeigt, welchen grofsen Einflufs die Glaswand des Ventils (und aller ähnlichen evacuirten Röhren) auf die darin stattfindenden Vorgänge ausübt. Berührt man nämlich unter eben genannten Verhältnissen das Ventil mit dem Finger, so erhält man nicht nur einen Funken, sondern es kommen auch schöne Schichten zum Vorschein, die wiederum verschwinden, so wie man den Finger abhebt.[1]) Verstärkt wird sowohl der Funke als die Schichtenbildung, wenn man die Röhre ihrer Länge nach mit einem Streif von Stanniol oder angefeuchtetem Löschpapier belegt und diesen mit einem Finger oder einem Metallstab berührt. Am besten ist es jedoch, einen Stanniolstreif von $\frac{1}{2}$ Zoll Breite in Ringform um die Röhre zu legen. Verschiebt man diesen Ring vom positiven Ende der Röhre aus successive immer weiter nach dem negativen und berührt ihn mit dem Finger, so findet man, dafs die Schichten stets nur zwischen dem Ring und dem positiven Ende der Röhre erscheinen; diefs geht sofort, bis man sich dem negativen Ende auf etwa ein Drittel der Röhrenlänge genähert hat, wobei die Schichten sich ungefähr bis zur Mitte der Röhre erstrecken. Weiterhin lassen sich auf diese Weise keine Schichten mehr hervorrufen.

Das Ventil mufs hierbei diejenige Lage haben, in welcher die Scheibe negative Elektrode ist; in der umgekehrten Lage giebt das eine meiner Ventile gar keine Schichten und das andere nur schwache.

Der continuirliche und discontinuirliche Strom liefert bei ableitender Berührung der Röhre keine Schichten, obwohl

1) Beim Inductionsstrom haben Masson, Quet, Séguin u. A. analoge Beobachtungen gemacht, doch mehr in Bezug auf die Abänderung schon vorhandener Schichten, als auf die Bildung neuer.

bei letzterem die Röhre ebenfalls stark elektrisch wird und Funken giebt.

---

Noch stärker als eine ableitende Berührung wirkt auf die Schichtenbildung die Kraft eines *Magnets*. Schon Hr. Riefs hat die magnetische Schichtenbildung an einer Geifsler'schen Röhre von ungleicher Weite nachgewiesen, als er deren weiteren Theil, in welchem für sich keine Schichten entstanden, mit den Schenkeln eines Hufmagnets umfafste. [1]) Das Ventil läfst diese Erscheinung noch specieller studiren. Umfafst man zunächst das positive Ende desselben, welches die kleine Drahtfläche enthält (bei umgekehrter Lage des Ventils findet keine oder eine sehr schwache Wirkung statt), mit den Schenkeln eines Stahlmagnets und führt diesen allmählig nach dem negativen Ende hin, so bilden sich Anfangs nicht allein hinter ihm, sondern auch vor ihm Schichten, aber je weiter man fortgeht, verschwinden vorn die Schichten und bald folgen sie ihm nur nach, bis sie zuletzt, wenn er die negative Scheibe erreicht hat, in einer Entfernung von 1 bis 2 Zoll von ihm aufhören, dabei aber auch am positiven Ende wieder verschwinden oder schwächer werden. Nur bei letzterer Stellung des Magnets haben sie eine regelmäfsige Gestalt; in den übrigen sind sie verschoben und in ihren Theilen von sehr ungleicher Helligkeit, wie das bei der bekannten ablenkenden Wirkung des Magnets auf das elektrische Licht nicht anders als zu erwarten stand.

Am hellsten und zahlreichsten erhält man die Schichten durch den Magnet, wenn man eine solche Schlagweite wählt (etwa 4‴), dafs schon ohne ihn einige am positiven Ende auftreten; schiebt man ihn dann, etwa einen Zoll vom negativen Ende, über die Röhre, so füllt sich dieselbe in ihrer ganzen Länge mit schönen Schichten. Diefs ist nicht allein der Fall, wenn, wie bei den obigen Versuchen, eine nasse Schnur in der Leitung befindlich ist, sondern auch, wenn man statt deren eine Drahtrolle eingeschaltet hat; auch da-

1) Ann. Bd. 104, S. 322.

bei werden die vorhandenen Schichten durch den Magnet vermehrt, selbst dann, wenn die Schlagweite so grofs genommen ist, dafs das Licht fast homogen zu werden anfängt. In dem vollkommen homogenen Licht, welches man bei Einschaltung eines kurzen metallischen Leiters bekommt, entwickelt aber der Magnet keine Schichten mehr. Dasselbe gilt von dem Lichte des continuirlichen und discontinuirlichen Stromes, obwohl er ablenkend auf dasselbe wirkt. Ueberhaupt ruft der Magnet in Röhren, die ohne ihn keiner Schichtung des Lichtes fähig sind, dieselbe auch nicht hervor.

---

Schliefslich will ich noch des Einflusses der *Temperatur* auf die Schichtenbildung erwähnen, da er mir sehr räthselhaft zu seyn scheint. Hat man nämlich in einer Holtz'schen Röhre auf die gewöhnliche Weise (mittelst Flaschen-Entladung, feuchter Schnur und einer Funkenstrecke) Schichten erzeugt, und erwärmt nun eine der mittleren Kammern durch eine darunter gehaltene Weingeistlampe, so sieht man zunächst die Schichten in dieser Kammer ihre Gestalt etwas verändern, und unten, wo die Wärme am gröfsten, heller werden, sonst aber ihre Schärfe und Klarheit beibehalten, nur vielleicht an Zahl etwas abnehmen. Allein in allen übrigen Kammern, rechts und links von der erwärmten, mehren sich die Schichten in ganz auffallender Weise, wohl bis auf's Dreifache der ursprünglichen Anzahl und darüber, ungeachtet bei der Kürze und Mäfsigkeit der Erwärmung (sie dauerte höchstens ein Paar Minuten) nur ein unbedeutender Theil der Wärme zu ihnen gelangt seyn kann, was auch das Anfühlen derselben bestätigt. Diese Vermehrung der Schichten in den nicht erwärmten Kammern hält noch eine Weile an, nachdem man die Weingeistflamme fortgezogen hat; dann nimmt auch in der erwärmten Kammer die Zahl der Schichten zu, und zuletzt ist in dieser Beziehung aller Unterschied in der ganzen Röhre verschwunden. Diefs Phänomen zeigt sich mit geringer Verschiedenheit sowohl bei positiver als bei negativer Lage der Röhre und bei ver-

schiedener Gröfse des Widerstandes und der Schlagweite oder Funkenstrecke.

Allein die merkwürdigste Seite der Erscheinung besteht darin, *dafs der Einflufs der Erwärmung bis zu einem gewissen Grade ein bleibender ist.* Seitdem ich meine Röhren dem Erwärmungsprocefs aussetzte (und es sind seitdem mehre Wochen verflossen), sind sie, was Anzahl der Schichten betrifft, ganz verändert. Sie geben jetzt in gewöhnlicher Temperatur und unter ganz den ehemaligen Umständen ungefähr doppelt so viel Schichten wie früher, und nur darin sind sie unverändert geblieben, dafs auch diese Zahl von Schichten noch bei jeder Erwärmung vorübergehend wächst. Ich habe diefs an allen drei Exemplaren meiner Holtz'schen Röhren beobachtet, am auffallendsten jedoch bei der No. 3, welche sich von den beiden anderen immer dadurch auszeichnete, dafs sie weniger Schichten gab als diese.

Eine Erkaltung einer der Kammern mit schmelzendem Eise hob dieses Verhältnifs nicht auf, hatte überhaupt keinen Einflufs auf die Gestalt und Anzahl der Schichten. Eine gröfsere Kälte anzuwenden, war mir leider nicht möglich.

Auch bei anderen Röhren, wenn sie überhaupt nur eine Schichtung geben, habe ich eine ähnliche Wirkung der Wärme beobachtet, so z. B. an dem Gaugain'schen Ventile und an einer der Seite 29 erwähnten langen Röhren mit Elektroden von ungleicher Gröfse. Wurden diese am mittleren Theile erwärmt, so verlängerte sich nicht nur die Reihe der Schichten, sondern es entstand auch an dem Draht, der die positive Elektrode bildete, eine unglaubliche Anzahl neuer, dicht zusammenliegender Schichten. Doch war bei ihnen die Nachwirkung der Wärme nicht so anhaltend und merklich.

Mit dem *Inductionsstrom* waren die Erscheinungen etwas anders. Zunächst verwandelten sich in der erwärmten Kammer der Holtz'schen Röhre die dicken Schichten in die S. 5 erwähnten schmalen, und in allen übrigen Kammern gingen die Schichten in einem gleichförmigen Nebel über. Diefs galt auch von der Röhre No. 3. Sehr merkwürdig

war auch die Wärmewirkung auf sie für den *Inductionsstrom* nur eine vorübergehende, indem sie nach dem Erkalten wiederum die geringe Zahl von dicken Schichten gab, wogegen sie bei Durchleitung des Influenzstromes noch die oben beschriebene Veränderung zeigte.

Das Gaugain'sche Ventil und die ihm nachgebildete lange Röhre gaben, bei Erwärmung ihres mittleren Theils, mit dem Inductionsstrom schmale scharfe Schichten, die aber ebenfalls nach dem Erkalten wiederum verschwanden.

Was kann der Grund aller dieser seltsamen Erscheinungen seyn? — Die vorübergehende Zunahme der Schichten in den Kammern der Holtz'schen Röhre, wenn man eine derselben erwärmt, liefse sich vielleicht durch die damit verknüpfte Steigerung des Druckes oder der Spannung in den übrigen erklären; aber wodurch wird die bleibende Vermehrung der Schichten bewirkt? Von einer Einwirkung des Metalls der Elektroden auf das Gas, an die man vielleicht zunächst denken möchte, ist sie gewifs nicht abzuleiten, denn erstens blieben die Elektroden während der kurzen Erwärmung des mittleren Theils der 2 Fufs langen Röhre vollkommen kalt, und zweitens ist auch nicht bekannt, dafs das Aluminium eine Wirkung auf das Wasserstoffgas ausübe. Ich mufs gestehen, ich weifs für jetzt keine genügende Erklärung zu geben.

Nur in Betreff der Verschiedenheit, welche hier, wie eben bemerkt, der Inductionsstrom gegen den Influenzstrom zeigte, ist es mir schliefslich geglückt, einigen Aufschlufs zu erlangen, indem es sich herausstellt, dafs dieselbe von der grofsen Stärke (Elektricitätenmenge) des ersteren Stromes bedingt ward. Als ich nämlich das zu den beschriebenen Versuchen angewandte Inductorium (nämlich das grofse mit Drahtrolle No. 4) gegen das kleine (mit Drahtrolle No. 2) vertauschte, wurden alle Erscheinungen denen beim Influenzstrom so gut wie gleich: namentlich war die Abnahme der Schichten in der erwärmten Kammer und die grofse Zunahme derselben in den nicht erwärmten Kammern ungemein deutlich.

Aus der Gesammtheit der in dieser Abhandlung aufgeführten Thatsachen wird, glaube ich, hervorgehen, dafs der Influenzstrom, der hier zum ersten Mal in Bezug auf die Schichtung des elektrischen Lichtes näher untersucht worden ist, in mancher Beziehung ein geeigneteres Mittel zum Studium dieses noch immer räthselhaften Phänomens darbietet als der Inductionsstrom, und dafs wir daher von seiner ferneren Verwendung zu diesem Zweck noch ansehnliche Erweiterungen unserer Kenntnisse zu erwarten haben.

## II. *Ueber die Polarisation der Wärme von 100° C. und die Bewegung bei der Wärmeleitung; von G. Magnus.*

Ueber das Wesen der Wärme hat man sich in den verschiedenen Zeiten die allerverschiedensten Vorstellungen gemacht. Die Alten führten sämmtliche Erscheinungen derselben auf das Feuer, als eines der Elemente zurück. Bald aber, nach dem Wiederaufblühen der Wissenschaften findet sich schon der Ausspruch, dafs die Wärme nichts als Bewegung sey. Die Vorstellungen sind indefs dem damaligen Zustand entsprechend unklar, fast möchte man sagen kindlich. So sagt Baco von Verulam:[1]) die Wärme scheine Bewegung zu seyn, was die Flamme beweise, die sich in beständiger Bewegung befindet und die kochenden und wallenden Flüssigkeiten, auch würde diefs bestätigt durch die Erregung und Vermehrung der Wärme, die durch Bewegung der Blasebälge und des Windes stattfindet.

Ganz anders und höchst merkwürdig sind dagegen die Ansichten, welche Newton in Bezug auf das Wesen der Wärme äufsert. Im dritten Buche seiner Optik, in welchem er von den Grimaldi'schen Streifen handelt, führt er an, dafs er in dem Studium dieser Erscheinung unterbrochen

1) *Novum organon. Vindemiatio prima: de forma calidi.* In seinen *Works IV*, 325. *London* 1778.

worden sey und dasselbe nicht wieder aufnehmen könne, er habe deshalb beschlossen nur einige Quästionen vorzulegen, durch welche Andre später geleitet werden könnten.

Die fünfte dieser Quästionen lautet:

Ob nicht die Körper und das Licht gegenseitig auf einander einwirken, die Körper auf das Licht, indem sie dasselbe aussenden, reflectiren, brechen und beugen, das Licht aber auf die Körper, indem es sie erwärmt und eine vibrirende Bewegung ihrer Theile erregt, welche die Wärme ist.

Und Quaestio VIII:

Ob nicht alle festen Körper, wenn sie über einen gewissen Grad erhitzt werden, Licht aussenden und diese Aussendung des Lichtes durch eine Bewegung ihrer Theile bewirkt wird?

Quaestio XII:

Ob nicht die, auf den Grund des Auges gelangenden Lichtstrahlen gewisse Vibrationen in der Retina erregen, welche von dort durch die festen Fasern der optischen Nerven bis zum Gehirn fortgepflanzt, in diesem den Eindruck des Sehens erregen.

Und in Quaestio XVIII:

Ob nicht schon die äufsere Farbe durch Vibrationen eines Mediums fortgepflanzt wird, welches viel feiner als die Luft ist und das, auch wenn die Luft fortgeschafft ist, im Vacuo verbleibt; und ob es nicht dieses Medium selbst ist, durch welches das Licht gebrochen und zurückgeworfen wird und durch dessen Vibrationen das Licht die Wärme in die Körper bringt und jenen Wechsel von leichterer Reflexion und leichterem Durchgang erlangt? Und ob nicht die warmen Körper ihre Wärme in die sie berührenden kalten durch die Vibrationen dieses Mediums übertragen, die sich aus den warmen in die kalten fortpflanzen? Und ob nicht dieses Medium viel, viel dünner und feiner und sehr viel elastischer und beweglicher sey als die Luft? ob dasselbe nicht alle Körper mit Leichtigkeit durchdringe und durch alle Himmel in Folge seiner Elasticität verbreitet sey?

In diesen Sätzen sind bereits die Grundzüge der heuti-

gen Undulationstheorie des Lichts enthalten und man mufs sich wundern, dafs Newton seine Emissionstheorie dieser Theorie vorzog und es seinem Landsmann Thomas Young überliefs, erst zu Anfang dieses Jahrhunderts, bei dem Studium derselben Grimaldi'schen Streifen, die Huyghen'sche Undulationstheorie wieder aufzunehmen. Wahrscheinlich hätten auch Young's Bemühungen nicht vermocht dieser Theorie allgemeine Anerkennung zu verschaffen, wenn nicht durch die Entdeckung der Polarisation des Lichts das Gebiet eröffnet worden wäre, auf welchem Fresnel's bewundernswürdige Arbeiten die undulatorische Bewegung des Lichts aufser allen Zweifel gesetzt haben.

Noch mehr als für das Licht blieben Newton's Ansichten ohne Folgen für die Wärme. Die unklaren Ideen von dem Phlogiston hatten angefangen die Geister zu verwirren und veranlafsten die sonderbarsten Untersuchungen über das Wesen der Wärme. Als später nach Lavoisier's Untersuchungen die Chemie sich neu entwickelte und schnell an Bedeutung gewann, schlofs man aus der specifischen und latenten Wärme auf eine chemische Verbindung der Körper mit einem supponirten Wärmestoff. Mögen auch Viele die Existenz eines solchen Stoffes bezweifelt haben, so wufsten sie doch nichts Andres an seine Stelle zu setzen. Erst seit Melloni's Untersuchungen das analoge Verhalten der Wärmestrahlen mit den Lichtstrahlen dargethan haben und später durch J. Forbes der Nachweis geführt worden, dafs die Wärmestrahlen in ganz ähnlicher Weise wie das Licht polarisirbar seyen, zweifelte Niemand daran, dafs die Fortpflanzung dieser beiden unbekannten Agentien in ganz gleicher Weise stattfinde. Diese Ansicht ist dann später auch durch die Interferenz der Wärmestrahlen bestätigt worden, die in neuster Zeit für die beiden, bei der Doppelbrechung entstehenden Antheile, durch sehr umfangreiche Messungen von Hrn. Knoblauch nachgewiesen ist. Allein die Aehnlichkeit der Fortpflanzung von Wärme und Licht bezieht sich bei beiden nur auf die Strahlung, für die Leitung der Wärme findet sich ebenso wenig

eine entsprechende Erscheinung beim Licht, wie für die specifische und latente Wärme. Doch aber kann man sich der Ansicht nicht verschliefsen, dafs auch die Leitung ausschliefslich auf Bewegung beruht. Von welcher Art aber diese, im Innern der Körper stattfindende Bewegung ist, darüber sind zwar sehr verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, doch fehlt ihnen eine sichre Grundlage, denn bis jetzt sind keine Beobachtungen bekannt, aus denen man auf die Vorgänge im Innern der athermanen Körper schliefsen könnte. Die folgenden Versuche sind vielleicht geeignet einigen Aufschlufs in dieser Beziehung zu gewähren.

### Gang der Untersuchung.

In einer Abhandlung über *die Polarisation der ausgestrahlten Wärme und ihren Durchgang durch parallele Platten* [1]), habe ich gezeigt, dafs die Wärme, welche eine polirte glühende Platinplatte unter schiefem Winkel ausstrahlt, nur zum Theil von ihrer Oberfläche, zum andern Theil aber aus ihrem Innern kommt. Es ergab sich diefs aus der Polarisation der von einer solchen Platte ausgestrahlten Wärme. Denn da die Ebene der Polarisation die gleiche Lage zur ausstrahlenden Fläche hat wie die Polarisationsebene des gebrochenen Lichtes zur Brechungsebene, so liegt der Schlufs nahe, dafs auch der polarisirte Theil der austretenden Wärme durch Brechung polarisirt ist. Damit aber eine Brechung stattfinden könne, mufs die Wärme aus dem Innern der Platte kommen. Da ferner diese Polarisation nach denselben Gesetzen wie die des Lichts stattfindet, so ist man zugleich genöthigt zu folgern, dafs die Fortpflanzung im Innern ebenso stattfindet wie die des Lichts, nämlich durch transversale Schwingungen. Schon bei jener Veröffentlichung wurde die Ansicht ausgesprochen, dafs auch die Leitung der Wärme auf dieser Art der Bewegung beruhe. Dieser Ausspruch gründete sich indessen nur darauf, dafs die Bewegung, die man Wärme nennt, nicht zweierlei Art seyn könne und dafs, wenn ihre Fortpflanzung durch

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 600

die Luft oder den leeren Raum oder irgend eine andere diathermane Substanz mittelst transversaler Schwingungen stattfindet, auch die Fortpflanzung innerhalb der nicht diathermanen Körper, die wir als Leitung bezeichnen, von derselben Art seyn müsse.

Mit Sicherheit konnte man diesen Schluſs nicht machen, denn es war immer noch möglich, daſs nur der leuchtende Theil der Wärme polarisirbar ist. Könnte man dagegen nachweisen, daſs die Wärme, welche von Körpern irgend einer Temperatur, also auch einer ganz niedrigen, unter einem schiefen Winkel ausgestrahlt wird, auch theilweis polarisirt ist, so würde auch für dunkle Körper nachgewiesen seyn, daſs die Wärme, welche sie ausstrahlen, zum Theil aus ihrem Innern kommt und sich durch transversale Schwingungen fortpflanzt. Dann wäre, wie ich glaube, die Behauptung gerechtfertigt, daſs auch die Leitung der Wärme oder die Fortpflanzung derselben in den athermanen Körpern, auf transversalen Schwingungen beruht.

Die HH. La Provostaye und Desains führen schon an [1]), daſs sie von einer Platinplatte, deren Temperatur unter der Glühhitze war, polarisirte Wärme erhalten haben. Ihre Versuche sind indeſs mit platinirtem Platin von 330° bis 360° C. angestellt und mit diesem haben sie, wie sie sagen, zwar eine weniger starke als mit glattem Platin, aber doch eine sehr entschiedene Polarisation erhalten. Bei den oben erwähnten Versuchen mit den glühenden Platten wurde gezeigt, daſs diese keine Polarisation erkennen lassen, wenn sie vollständig platinirt sind. Die Platten der HH. Provostaye und Desains können daher nicht vollständig platinirt gewesen seyn. Auf eine Erklärung der Polarisation der von diesen Platten ausgestrahlten Wärme, gehen dieselben nicht ein; auch ist einleuchtend, daſs sie bei Anwendung rauher Flächen nicht zu dem Schlusse gelangen konnten, daſs dieselbe auf Brechung der, aus dem Innern

1) *Ann. de chim. III. Ser. XXVIII.* 252.

kommenden Wärme beruhe. Aus demselben Grunde konnten ihre Versuche, so interessant sie an sich sind, für den vorliegenden Zweck nichts entscheiden. Es war deshalb erforderlich neue Versuche anzustellen, um zu ermitteln, ob auch die Wärme, die von Körpern niederer Temperatur, etwa von 100° C. ausgestrahlt wird, polorisirt sey.

Die Mittel, welche man bisher angewendet hat, um die Polarisation der Wärme zu untersuchen, beruhen auf dem Durchgang durch doppelt brechende Platten oder durch Säulen aus Glimmerplatten. Weder die einen noch die andern waren hier anwendbar, da sie die dunklen Wärmestrahlen nicht durchlassen. Es blieb daher nur übrig, die Reflexion für diesen Zweck zu benutzen; da aber bekanntlich nur ein kleiner Theil von den auf einen Spiegel fallenden Strahlen reflectirt wird, so bedurfte es, um die reflectirte Wärme messen zu können, besonderer Vorsichtsmafsregeln. Der angewandte Apparat war folgender:

Beschreibung des Apparates.

An einem starken 180$^{mm}$ hohen, 120$^{mm}$ breiten, senkrecht stehendem Brett *fh* ist ein getheilter Kreis aus Metall angebracht und in dessen Mitte ein starker, cylindrischer Zapfen *ab* aus Metall. Um diesen ist ein Metallcylinder drehbar, der in seiner Verlängerung ein starkes, gabelförmiges Stück *bc* aus Metall trägt. In diesem gabelförmigen Stücke befindet sich der reflectirende Spiegel *ss*. Als solcher wurde die polirte Oberfläche von schwarzem Glase angewendet, das auf einer gleich grofsen Metallplatte befestigt war, und durch andre, reflectirende Flächen ersetzt werden konnte. Der Spiegel war 65$^{mm}$ breit und 130$^{mm}$ lang. Er war auf einer, quer durch das gabelförmige Stück gehenden Axe *o* so befestigt, dafs der Mittelpunkt der reflectirenden Fläche *ss* stets an unveränderter Stelle blieb, es mochte diese Fläche um die Axe *o* innerhalb des gabelförmigen Stückes, oder mit diesem um den Zapfen *ab* gedreht werden. An dem einen Ende *o* dieser Axe ist da,

wo sie aus dem gabelförmigen Stücke hervorkommt, ein Zeiger *oz* angebracht, der sich vor einem getheilten, an dem gabelförmigen Stück befestigten Halbkreise bewegt, an dem er in jeder beliebigen Stellung festgeklemmt werden kann. Um den Mittelpunkt dieses Kreises ist aufserdem noch ein Arm *op* drehbar, an dem sich die, mit einem Conus *td* versehene Thermosäule *t* befindet. Auch dieser Arm ist mit einem Zeiger *oy* versehen, der sich vor demselben Halbkreise bewegt und daran festgeklemmt werden kann. Die Thermosäule ist in der Art befestigt, dafs die Verlängerung ihrer Axe, welche zugleich die ihres Conus ist, durch den Mittelpunkt des Spiegels *ss* geht. Ihre Entfernung davon betrug in einigen Versuchen 250, in andern 200$^{mm}$.

Durch diesen, mit drei Stellschrauben versehenen Apparat war es möglich, einen horizontal einfallenden Strahl unter jedem beliebigen Winkel von dem Spiegel *ss* so reflectiren zu lassen, dafs er auf die Thermosäule fiel, zugleich aber auch die Reflexionsebene in jedes Azimuth zu bringen. Damit aber die von der Wärmequelle kommenden Strahlen so viel als möglich parallel unter sich zum Spiegel gelangten, waren mehrere Diaphragmen mit kreisrunden Oeffnungen von 40$^{mm}$ Durchmesser angebracht, welche die seitlichen Strahlen abhielten. Zwei derselben befanden sich an den beiden Enden eines cylindrischen Rohrs *gg*, das an dem gabelförmigen, den Spiegel tragenden Stück *bc* befestigt und 100$^{mm}$ lang war. Damit die Axe dieses Rohres bei der Drehung in unveränderter Lage blieb, ging dasselbe durch das verticale Brett *lm*, welches an dem Gestell *fl* des Apparates befestigt war. Eine dritte Oeffnung *r* von gleicher Gröfse befand sich in einem grofsen Schirm *KL*, der in der Entfernung von 220$^{mm}$ vor dem Apparate aufgestellt war. Die Mittelpunkte aller dieser Oeffnungen mufsten in einer graden Linie liegen. Um diefs zu erreichen waren kreisrunde Scheiben vorhanden, die in diese Oeffnungen eingesetzt werden konnten und in ihrer Mitte ein ganz kleines Loch hatten, durch das eine Lichtflamme beobachtet wurde.

Der ganze Apparat *flm* war umgeben von einem Kasten aus Pappe *AB CDEF*, der so grofs war, dafs er die Bewegung des die Säule tragenden Armes *op* nicht hinderte. Nur der, durch das Brett *lm* hindurchgehende Theil *ng* des Rohres *gh* ragte aus diesem Kasten hervor. Durch denselben wurden alle, nicht direct von der Wärmequelle ausgehenden Strahlen abgehalten, namentlich die durch Reflexion von den Wänden des Zimmers und von andern Gegenständen kommenden. Um die Temperatur im Innern dieses Kastens möglichst constant zu erhalten, war derselbe mit grofsen, dicken Decken von allen Seiten umgeben, und um eine Erwärmung durch Leitung zu vermeiden, war das Rohr *gg* aus Pappe gefertigt und nur die an seinen Enden eingesetzten Platten *gg* und *kk*, in denen sich die Oeffnungen *r* befanden, waren aus Messing. Wurde der aus dem Kasten hervorragende Theil *ng* des Rohrs gedreht, so drehte sich dadurch zugleich das gabelförmige Stück *bc*, in welchem der Spiegel angebracht war. Auf diese Weise war es möglich das Azimuth des Spiegels zu ändern, ohne den Pappkasten zu öffnen. Ein bei *n* an dem Rohre *gh* angebrachter Zeiger *mn*, der sich vor einem, an dem Brett *lm* angebrachten Halbkreis bewegte, liefs die Stellung des Spiegels im Innern des Kastens erkennen.

Als Wärmequelle diente ein Gefäfs aus Blech $\alpha\beta\gamma$, das durch eingeleitete Wasserdämpfe auf 100° C. erhalten wurde. Dasselbe war an einer starken Platte aus Holz *GH* befestigt und konnte um eine horizontale Axe, deren Verlängerung durch die Mittelpunkte der Diaphragmen und den Mittelpunkt des Spiegels *ss* ging, gedreht werden. Die gegen den Spiegel strahlende Fläche $\alpha\beta$ dieses Gefäfses machte mit der Horizontalen einen Winkel von 35°. Auf derselben konnten auch andere Platten befestigt und als ausstrahlende Flächen benutzt werden. Die Wasserdämpfe gelangten aus einem grofsen Glaskolben durch das Rohr $\delta\delta$ in diefs Gefäfs und gingen durch die Röhre $\varepsilon\varepsilon$ aus demselben in kaltes Wasser, das sich in einer grofsen, viele

Liter haltenden Flasche befand. Um das in dem Gefäfse niedergeschlagene Wasser zu entfernen, war das die Dämpfe abführende Rohr εε im Innern des Kastens so gebogen, dafs seine Oeffnung sich stets an der tiefsten Stelle desselben befand; wenn das Wasser daher diese Oeffnung erreicht hatte, so wurde es durch die neu eintretenden Dämpfe heraus gedrückt. — Ein beweglicher Schirm *MN* aus doppelten Metallplatten stand zwischen dem ausstrahlenden Gefäfs und dem festen Schirm *LK*. Er wurde entfernt jedes Mal wenn die Beobachtung stattfinden sollte und wieder an seine Stelle gebracht, sobald die Nadel ihren Ausschlag vollendet hatte. Das angewandte Galvanometer wurde mittelst Fernrohr und Skala abgelesen. Ein versilberter Spiegel aus Glas ist oberhalb des fast astatischen Nadelpaars angebracht, das eine sehr geringe, jedoch noch genügende Richtkraft besitzt, um nach stattgehabter Ablenkung seine frühere Lage wieder einzunehmen. Die Nadeln sind, wegen ihres geringen Gewichts, den früher von mir benutzten Stahlspiegeln vorzuziehn. Um ihre Bewegung zu dämpfen ist der Draht auf Rollen aus starkem Kupfer aufgewickelt, die so gestaltet sind, dafs das Kupfer die innere Nadel ganz nahe umschliefst und nur einen flachen Raum von 4$^{mm}$ Höhe für ihre Bewegung frei läfst. Der aufgewickelte Draht ist durch untergelegtes Caoutchouc von den Rollen isolirt.

### Methode der Beobachtung.

Die Beobachtung geschah auf die Weise, dafs der erste Ausschlag der Nadel beobachtet wurde. Es mag zwar scheinen dafs es sicherer sey abzuwarten bis die Nadel eine constante Stellung angenommen, allein die Resultate sind dann weniger scharf und sicher. Während der längeren Dauer der Bestrahlung erwärmte sich nämlich die Säule und daher wird die Stellung der Nadel nie ganz constant. Zugleich erwärmt sich auch der Raum innerhalb des Kastens und in Folge hiervon erhält man bei Wiederholung des-

selben Versuchs nicht wieder denselben Werth. Es wurde deshalb bei der Methode, die ersten Ausschläge zu beobachten, stehen geblieben, da, wie aus den später angeführten Zahlen hervorgeht, die Werthe, die bei Wiederholung desselben Versuchs erhalten wurden, stets so weit mit einander übereinstimmten, wie man es bei dergleichen Versuchen erwarten kann.

Das Gefäfs $\alpha\beta\gamma$, welches die Wärmequelle bildete, wurde zunächst so gedreht, dafs die ausstrahlende Fläche vertical und nach der einen Seite z. B. nach links gewandt war, dann wurde sie horizontal nach oben, darauf vertical nach der andern Seite und endlich horizontal nach unten gewendet. Für jede dieser Lagen wurde die Gröfse des Ausschlags bestimmt, indem der reflectirende Spiegel nach einander vertical nach der einen Seite, dann horizontal nach oben, darauf vertical nach der andern Seite gewandt war. Die Construction des Apparats gestattete nicht, ihn auch horizontal nach unten zu wenden.

Bei jeder dieser Stellungen wurde die Beobachtung drei Mal wiederholt und aus diesen, unmittelbar hinter einander angestellten drei Beobachtungen das Mittel genommen. Wenn die ausstrahlende Fläche $\alpha\beta$ nach oben oder nach unten gewendet war, so hätte man erwarten sollen, dafs bei gleicher Stellung des Spiegels $ss$ die Werthe gleich ausfielen. Indefs, so sehr auch dafür gesorgt wurde, dafs nicht durch Fehler in der Aufstellung Verschiedenheiten herbeigeführt werden möchten, so fielen doch die Werthe stets höher aus, wenn die ausstrahlende Fläche nach oben, als wenn sie nach unten gewandt war. Es rührt diefs offenbar davon her, dafs die Decke des Zimmers stets wärmer als der Fufsboden bei diesen Versuchen war, da die von dem ausstrahlenden Gefäfs und dem in nicht zu grofser Entfernung davon befindlichen Kolben mit kochendem Wasser aufsteigende Luft sie erwärmte. Die wärmere Decke strahlte daher mehr Wärme als der Fufsboden und die Wände des nicht geheizten Zimmers aus. Von dieser Wärme wurde

ein Theil durch die ausstrahlende Fläche selbst reflectirt und gelangte mit der direct ausgestrahlten zugleich zur Säule. Es erklärt sich dadurch auch, warum der Unterschied bei nach oben und nach unten gewandter Ausstrahlungsfläche am stärksten bei polirten, metallischen Flächen hervortritt; bei diesen ist nämlich das Ausstrahlungsvermögen sehr gering, die Reflexion aber gröfser als bei allen andern Flächen. Da bei der winterlichen Kälte, bei welcher die Versuche angestellt wurden, bisweilen auch die Fensterseite und die Rückseite des Zimmers verschiedene Temperaturen hatten, so wurden, um deren schädlichen Einflufs zu vermeiden, auf beiden Seiten des ausstrahlenden Gefäfses, in Entfernung von 0,5 Meter, grofse Schirme aufgestellt. Ich erwähne diese Einrichtung nur, um anzudeuten, wie grofse Vorsicht bei dergleichen Beobachtungen erforderlich ist.

Beobachtungen.

Wäre die bei 100° ausgestrahlte Wärme nicht polarisirt, so hätten die Werthe, abgesehen von der Verschiedenheit bei nach oben oder nach unten gewandter Ausstrahlungsfläche, für jedes der erwähnten Azimuthe der spiegelnden Fläche, bei jeder Stellung der ausstrahlenden gleich ausfallen müssen. Die in dem Folgenden angeführten Zahlen lassen aber erkennen, dafs die Ausschläge des Galvanometers stets kleiner sind, wenn die Normale der ausstrahlenden Fläche mit der Reflexionsebene des Spiegels zusammen fällt oder, um es auf die kürzere, wiewohl nicht ganz richtige Weise auszudrücken, wenn Ausstrahlungs- und Reflexionsebene parallel sind, als wenn sie sich rechtwinklig gegeneinander befinden. Es geht daraus hervor, dafs die ausgestrahlte Wärme zum Theil polarisirt ist und dafs ihre Polarisationsebene, wie bei den glühenden Platinplatten, senkrecht gegen die Ebene ist, welche durch den ausgesandten Strahl und die Normale geht und die man die Ausstrahlungsebene nennen kann.

Da bei dem angewandten Apparate die Diaphragmen, um eine hinreichende Wirkung zu erhalten, nicht sehr klein gewählt werden konnten und die Wärmequelle in nicht zu grofser Entfernung seyn durfte, so sind die, von jedem Punkte der ausstrahlenden Fläche zum Spiegel gelangenden Strahlen nicht parallel und es läfst sich daher die Neigung, unter der sie von der ausstrahlenden Fläche ausgingen, nicht genau angeben. Daher ist es auch bis jetzt nicht möglich gewesen, den Winkel zu bestimmen, für welchen die Polarisation ein Maximum ist.

Geht man davon aus, dafs die Ausschläge des Galvanometers den Wärmemengen proportional sind, so geben die gefundenen Werthe das Verhältnifs der polarisirten zu der gesammten ausgestrahlten Wärme. Denn unter der Voraussetzung, dafs der Spiegel in jeder der beiden Stellungen die er einnahm, nur polarisirte Wärme reflectirt, ist die gesammte ausgestrahlte Wärme der Summe der in beiden Stellungen reflectirten Mengen proportional und die Differenz dieser Mengen dem polarisirten Antheile.

Zunächst wurden Versuche angestellt, bei welchen die polirte Wand $\alpha\beta$ des, aus verzinntem Eisenblech verfertigten Ausstrahlungsgefäfses ihre Wärme gegen den reflectirenden Spiegel sandte. In der folgenden Tabelle sind drei damit angestellte Versuchsreihen enthalten Bei der ersten sind die Originalbeobachtungen beigefügt, um zu zeigen, wie weit diese mit den Mittelwerthen übereinstimmen. Sodann wurde auf der Blechplatte eine polirte Kupferplatte befestigt und später, statt dieser, eine polirte Platte aus Aluminium. Diese letztere um zu erfahren ob vielleicht Metalle von sehr verschiedenem specifischen Gewichtsunterschiede in der Polarisation und folglich auch in ihrem Brechungsvermögen erkennen lassen. Die Mittel aus den mit diesen Platten erhaltenen Werthen sind ebenfalls in der folgenden Tabelle angeführt.

## Ausstrahlende Fläche.

### Polirtes Metall.

| Ausstrahlende Fläche | Analysirender Spiegel | Verzinntes Blech | | | | | | Kupfer | Aluminium | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Versuchsreihe | | | I | II | III | | I | II |
| | | | | | Mittel | Mittel | Mittel | Mittel | Mittel | |
| Horiz. nach Oben | Links | 9 | 8,5 | 9 | 8,75 | 7,4 | 9 | 9,2 | 7,3 | 7,6 |
| | Horiz. | 4,5 | 5 | 5 | 4,8 | 3,7 | 6,5 | 6,8 | 4 | 4,1 |
| | Rechts | 8 | 8,5 | 9 | 8,5 | 7,25 | 9,2 | 8,7 | 7,2 | 6,6 |
| Nach Links | Links | 3 | 3,75 | 4 | 3,5 | | 3 | 2,8 | 1,6 | 2,25 |
| | Horiz. | 5 | 5 | 5 | 5 | 3,4 | 5,5 | 3,1 | 3,3 | 4,5 |
| | Rechts | 4,5 | 5 | 4,25 | 4,5 | 2,1 | 3,6 | 2,6 | 2,1 | 2,9 |
| Horiz. nach Unten | Links | 6,25 | 6 | 6,5 | 6,25 | | 5,2 | 3,1 | 4,5 | 4,3 |
| | Horiz. | 4 | 4 | 4 | 4 | 2,75 | 3 | 2,1 | 2,8 | 2,7 |
| | Rechts | 5,5 | 6 | 5,75 | 5,75 | 5,2 | 6 | 3,75 | 4,9 | 4,6 |
| Nach Rechts | Links | 3,25 | 3 | 3,5 | 3,25 | 4,5 | 2,6 | 2,6 | 2,8 | 3,2 |
| | Horiz. | 5 | 4,5 | 5 | 4,8 | 4,6 | 5 | 3,1 | 4 | 3,9 |
| | Rechts | 4,25 | 3,25 | 3,25 | 3,6 | 2,3 | 2,8 | 2,75 | 3,1 | 2,8 |
| Mittel für Ausstrahlungs- und Reflexionsebene | | rechtwinklig | | | 6,46 | 5,57 | 6,65 | 5,16 | 5,2 | 5,3 |
| . . . . . | | parallel | | | 3,96 | 3,07 | 3,58 | 3,27 | 2,7 | 3 |
| Gesammtwärme . . . . . | | | | | 10,42 | 8,64 | 10,23 | 8,43 | 7,9 | 8,3 |
| Polarisirter Antheil . . . . . | | | | | 2,50 | 2,5 | 3,07 | 1,89 | 2,3 | 2,3 |
| Der polarisirte Antheil beträgt . | | | | | 24pC. | 29pC | 30pC. | 22,4pC. | 29pC. | 28pC. |
| | | Im Mittel | | | | 27,6pC. | | 22,4pC. | 28,5pC. | |

Hierauf wurde auf der Fläche $\alpha\beta$ eine Platte von durchsichtigem, $1^{mm}$ dickem Glase angebracht. Offenbar war die Temperatur, welche die äufsere Fläche dieser Glasplatte annahm, niedriger als die der metallischen Wand auf der sie lag und von der sie ihre Wärme erhielt. Dennoch sind die Wärmemengen, welche sie lieferte, sehr viel gröfser als die von den Metallplatten ausgestrahlten. Diese stärkere Wirkung des Glases kann nicht davon herrühren, das dasselbe aus seiner ganzen Masse Wärme aussandte, denn es ist nach Melloni's Versuchen bekannt, dafs das Glas die Wärme von 100° nicht durchläfst. Es beruht daher die stärkere Wirkung ausschliefslich auf dem gröfseren Ausstrahlungsvermögen des Glases.

Ausstrahlende Fläche. Durchsichtiges Glas.

| Ausstrahlende Fläche | Analysirender Spiegel | Versuchsreihe I. | | | Mittel | II Mittel | III Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Horizontal nach Oben | Links | 44 | 43,5 | 43,25 | 43,6 | 39,3 | 47,25 |
| | Horiz. | 35 | 35 | 34,75 | 34,9 | 33 | 36,25 |
| | Rechts | 42 | 42,5 | 42 | 42,2 | 42,7 | 45,25 |
| Nach Links | Links | 35 | 35,25 | 35 | 35,1 | 30,2 | 36,3 |
| | Horiz. | 42 | 42,5 | 42 | 42,2 | 36,5 | 45,3 |
| | Rechts | 34,5 | 34,25 | 34,5 | 34,4 | 32,7 | 35,2 |
| Horizontal nach Unten | Links | 44 | 43,75 | 44 | 43,9 | 39,5 | 45,41 |
| | Horiz. | 35,5 | 35,5 | 35 | 35,3 | 33,5 | 36,8 |
| | Rechts | 43 | 43 | 43 | 43 | 42,2 | 43,5 |
| Nach Rechts | Links | 35,25 | 36 | 35,5 | 35,6 | 31,3 | 35,7 |
| | Horiz. | 42,75 | 42 | 42 | 42,2 | 37,1 | 43 |
| | Rechts | 35,5 | 35 | 35,5 | 35,3 | 31,8 | 35,7 |
| Mittel für Ausstrahlungs- und Reflexionsebene rechtwinklig | | | | | 42,8 | 39,5 | 44,95 |
| . . . . . parallel | | | | | 35,1 | 32,1 | 35,99 |
| Gesammtwärme . . . . . | | | | | 77,9 | 71,6 | 80,94 |
| Polarisirter Antheil . . . . . | | | | | 7,7 | 7,4 | 8,96 |
| Der polarisirte Antheil beträgt . . . . | | | | | 9,9pC. | 10,3pC. | 11,1pC. |
| | | | | | | Im Mittel | 10,4pC. |

Die Zahlen zeigen, dafs auch die von dem Glase unter dem Winkel von 35° ausgestrahlte Wärme polarisirt ist und zwar senkrecht gegen die Reflexionsebene, also ganz wie bei den Metallen. Um aber den Gedanken, dafs eine Durchstrahlung stattgefunden habe, vollständig zu beseitigen, wurde die durchsichtige Platte mit einer aus schwarzem, vollkommen undurchsichtigem Glase vertauscht. Dabei wurden die folgenden Werthe erhalten:

Schwarzes Glas.

| Ausstrahlende Fläche | Analysirender Spiegel | Versuchsreihe I | | | | II | III |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Mittel | Mittel | Mittel |
| Horizontal nach Oben | Links | 44,5 | 46,25 | 45 | 45,2 | 36 | 42,1 |
| | Horiz. | 34,7 | 35 | 35 | 35 | 27,7 | 34,7 |
| | Rechts | 44 | 44,5 | 44,5 | 44,3 | 33,8 | 45 |
| Nach Links | Links | 34 | 34 | 33 | 33,7 | 28 | 34,5 |
| | Horiz. | 44 | 43,5 | 44,25 | 44 | 34,5 | 42 |
| | Rechts | 34,75 | 35 | 34 | 34,6 | 26 | 35,7 |
| Horizontal nach Unten | Links | 45 | 45 | 45 | 45 | 35,5 | 42 |
| | Horiz. | 34 | 35 | 34 | 34,3 | 27,5 | 35,5 |
| | Rechts | 44,5 | 45,5 | 44 | 44,7 | 33,6 | 45,2 |
| Nach Rechts | Links | 35 | 35,5 | 36,5 | 35,6 | 27,5 | 33,7 |
| | Horiz. | 44 | 43,5 | 44,25 | 44 | 34,2 | 42,3 |
| | Rechts | 34,75 | 34,5 | 35 | 34,75 | 26,8 | 36,3 |
| Mittel für Ausstrahlungs- und Reflexionsebene rechtwinklig | | | | | 44,8 | 34,6 | 43,1 |
| . . . . . parallel | | | | | 34,6 | 27,2 | 35,1 |
| Gesammtwärme . . . . . | | | | | 79,4 | 61,8 | 78,2 |
| Polarisirter Antheil . . . . . | | | | | 10,2 | 7,4 | 8,0 |
| Der polarisirte Antheil beträgt . . . . | | | | | 12,9pC. | 12,0pC. | 10,3pC. |
| | | | | | | Im Mittel 12,4 pC. | |

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit denen, welche die durchsichtige Platte geliefert hat, ist ein neuer Beweis dafür, dafs das durchsichtige Glas für die Wärme von 100° nicht mehr diatherman ist, als das schwarze, undurchsichtige, und dafs beide Gläser sehr nahe gleiches Ausstrahlungsvermögen für die Wärme besitzen. Wenn die Polarisation der ausgestrahlten Wärme, wie nicht zu bezweifeln, davon herrührt, dafs die Strahlen zum Theil aus dem Innern kommen, und beim Austreten an der Oberfläche gebrochen werden, so würde für den Fall, dafs die Oberfläche vollkommen rauh wäre, die Brechung nach allen Richtungen stattfinden und dann gar keine Polarisation zu beobachten seyn. Es schien deshalb von Interesse zu untersuchen, wie sich die Polarisation ändere, wenn statt der glatten eine mattgeschliffene Glasplatte benutzt würde. Die angewandte rauhe Glasplatte war von derselben Glassorte und von derselben Dicke wie die früher benutzte glatte. Die Polarisation fiel, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht, sehr viel geringer

als bei der glatten Fläche aus, aber sie war doch noch immer vorhanden. Es war deshalb zu vermuthen, dafs das Glas nicht hinreichend rauh gewesen und deshalb wurde eine vollkommen rauhe Substanz und als solche schwarzes Tuch benutzt, das zu dem Ende auf eine Blechplatte aufgeklebt und auf der Fläche $\alpha\beta$ des Ausstrahlungsgefäfses befestigt wurde.

| Ausstrahlende Fläche | Analysirender Spiegel | Ausstrahlende Fläche: Rauhes Glas | | Ausstrahlende Fläche: Schwarzes Tuch | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Mittel | Mittel | Mittel | Mittel |
| Horizontal nach Oben | Links | 40,2 | 44,8 | 41,5 | 42,5 |
| | Horizontal | 35,3 | 38,7 | 41,7 | 41,5 |
| | Rechts | 38,8 | 42,3 | 39,8 | 41,5 |
| Nach Links | Links | 34,8 | 38,1 | 39,7 | 42,9 |
| | Horizontal | 37,5 | 42,6 | 39,7 | 41,8 |
| | Rechts | 34,5 | 37,1 | 39,2 | 41,4 |
| Horizontal nach Unten | Links | 38,8 | 43 | 40 | 43,4 |
| | Horizontal | 34,5 | 37,4 | 39,2 | 41,8 |
| | Rechts | 38,7 | 41,6 | 40 | 42,3 |
| Nach Rechts | Links | 34,3 | 37,3 | 40,5 | 42,25 |
| | Horizontal | 38 | 42,2 | 38,8 | 41 |
| | Rechts | 34,2 | 38 | 40 | 41,4 |
| Mittel für Ausstrahlungs- u. Reflexionsebene | rechtwinkl. | 38,6 | 42,7 | 39,97 | 42,1 |
| | parallel | 34,6 | 37,7 | 40,05 | 41,9 |
| Gesammtwärme . . . . | | 73,2 | 80,4 | 80,02 | 84,0 |
| Polarisirter Antheil . . . | | 4,0 | 5,0 | — 1,92 | 0,2 |
| | | 5,5 pC. | 6,2pC. | | |

Das rauhe Tuch liefs, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, gar keine Polarisation mehr erkennen und darin liegt eine neue Bestätigung dafür, dafs die ausgestrahlte Wärme zum Theil aus dem Innern der Körper kommt und an ihrer Oberfläche durch Brechung polarisirt wird.

Die Fortpflanzung im Innern bis zur Oberfläche kann man als Strahlung auffassen: aber dann findet auch an allen Stellen im Innern der athermanen Körper eine solche Strahlung statt. Es ist in der That bekannt, dafs die Metalle, wie Gold und Silber, in sehr dünner Schicht diatherman sind. Hr. Knoblauch hat dieſs für Sonnenwärme nachgewiesen, für Wärme von 100° C. und den niedrigeren Tem-

peraturen, die hier die ausstrahlende Fläche hatte, lag bisher noch keine Beobachtung vor.

Ausstrahlung von Flüssigkeiten.

Es schien noch von Interesse zu untersuchen, ob wohl tropfbar flüssige Körper sich ähnlich verhalten, ob auch die von diesen unter einem kleinen Winkel ausgestrahlte Wärme polarisirt ist. Hierfür war der Apparat in der beschriebenen Weise nicht zu verwenden. Denn, da die ausstrahlende Flüssigkeit horizontal seyn mufste, so konnte das Ausstrahlungsgefäfs $\alpha\beta\gamma$ nicht benutzt werden. Es wurde deshalb der ganze Apparat $fgh$ mit dem ihn umgebenden Kasten $CF$ auf eine geneigte Ebene gestellt, die einen Winkel von 35° mit der Horizontalebene machte, so dafs auch die Axe des Rohrs $gh$ diese Neigung hatte. Der Schirm $LK$ wurde mit einem andern vertauscht, in welchem sich statt der kreisrunden Oeffnung eine eliptische befand. Das Ausstrahlungsgefäfs $\alpha\beta\gamma$ wurde mit der Holzplatte, an der es befestigt war, entfernt und statt dessen ein eiserner Kasten 12$^{cm}$ breit, 21$^{cm}$ lang, 4$^{cm}$ hoch horizontal befestigt. Auf diesem Kasten, der durch Dämpfe auf 100° erhalten wurde, befand sich ein, nur 6$^{mm}$ tiefer, oben offner Kasten aus Eisenblech von derselben Länge und Breite wie der eiserne und in diesem die ausstrahlende Flüssigkeit. Die Befestigung des Kastens war der Art, dafs die Linie, welche durch den Mittelpunkt der Diaphragmen $r$ und des Spiegels $ss$ ging, in ihrer Verlängerung den Mittelpunkt der ausstrahlenden Fläche traf.

Um die Brauchbarkeit dieser Anordnung zu prüfen, wurde zunächst statt einer Flüssigkeit eine Platte von polirtem Weifsblech in den Kasten eingelegt. Die Polarisation der von dieser ausgestrahlten Wärme, ergab sich fast ganz so wie oben S. 57 nämlich bei zwei Versuchen zu 25,8 und zu 26,3 Proc. Auch für eine Platte von durchsichtigem Glase, welche sodann in den Kasten gelegt wurde, ergaben sich sehr nahe dieselben Werthe der Polarisation wie oben für das Glas erhalten sind, nämlich in drei Versuchen 11,9 Proc., 11,7 Proc. und 9,92 Proc. Es lieferte folglich

der Apparat in dieser Aufstellung ebenso sichere Resultate wie in der früheren. Eine solche Bestätigung der Brauchbarkeit dieser Aufstellung war um so nothwendiger als dieselbe nicht gestattete, die ausstrahlende Fläche, wie bei der früheren Einrichtung, in verschiedenen Azimuthen anzuwenden.

Da nur Flüssigkeiten benutzt werden konnten, die bei höherer Temperatur als 100° C. kochen und von diesen nur sehr wenige vorhanden sind, die bei dieser Temperatur nicht schon stark verdampfen und Nebel in solcher Menge bilden, dafs diese die Ausstrahlung hindern, so ist die Zahl der Flüssigkeiten, die angewandt werden konnten, aufserordentlich gering. Nicht nur Amylalkohol, der bei 120° C. kochte, sondern auch Anilin, dessen Kochpunkt bei 182° C. lag, waren wegen der sich bildenden Nebel nicht mehr zu verwenden. Die Versuche beschränkten sich defshalb auf Quecksilber, fette Oele, Glycerin, geschmolzene Harze, Paraffin und dgl. mehr.

Eine besondere Schwierigkeit bieten die Flüssigkeiten noch dadurch, dafs ihre Oberfläche, wenn sie erwärmt sind, nicht mehr ebenso glatt als bei gewöhnlicher Temperatur ist. Hat die Flüssigkeit nämlich eine Temperatur erreicht, die einigermaafsen höher als die der umgebenden Luft ist, so erscheint das von derselben reflectirte Bild nicht mehr vollkommen klar. Indem nämlich fortwährend Wärme von der Oberfläche abgegeben wird, sinken die erkalteten Theile, um anderen, wärmeren, die in die Höhe steigen, Platz zu machen. Dadurch entstehen Bewegungen die zwar gering sind, aber da sie an einzelnen Stellen in gröfserem Maafse als an andern stattfinden, die Oberfläche nicht mehr ganz glatt erscheinen lassen. Man darf defshalb auf die erhaltenen Zahlen kein zu grofses Gewicht legen. Indefs hat sich doch für die sämmtlichen erwähnten Flüssigkeiten ergeben, dafs die von ihnen ausgestrahlte Wärme zum Theil polarisirt ist.

Beim Quecksilber ist die Polarisation wenigstens ebenso grofs wie bei den oben erwähnten festen Metallen, nämlich

bei einer Versuchsreihe 32,0 Proc., bei einer andern 32,2 Proc. Dagegen ergaben die andern Flüssigkeiten geringere Werthe:

| | |
|---|---|
| Rüböl | 6,17 Proc. |
| | 5,11 |
| Colophonium | 7,26 |
| Weifses Wachs | 7,3 |
| Glycerin | 5,61 |
| Paraffin | 5,0 |

Um zu untersuchen, ob die Durchstrahlung einen Einfluſs auf diese Resultate gehabt habe, wurde in den Kasten, welcher die Flüssigkeit enthielt, bald eine polirte Metallplatte eingelegt, bald eine rauhe, schwarze oder es wurde der Boden mit Kienruſs überzogen. In allen diesen Fällen wurden für dieselbe Flüssigkeit gleiche Werthe erhalten, woraus hervorgeht, daſs das Ausstrahlungsvermögen der Bodenfläche ohne Einfluſs ist, daſs also die angewandten Flüssigkeiten für die Wärme von niedrerer Temperatur, wie sie angewendet worden, atherman sind.

Stellt man die sämmtlichen erhaltenen Werthe zusammen, so sind sie folgende:

| Substanz | Polarisirter Antheil der unter 35° ausgestrahlten Wärme |
|---|---|
| Verzinntes Blech | 27,6 Proc. |
| Kupfer | 22,4 |
| Aluminium | 28,5 |
| Quecksilber | 32,0 |
| Durchsichtiges Glas | 10,4 |
| Schwarzes Glas | 12,4 |
| Rüböl | 5,64 |
| Geschmolzenes Colophonium | 7,26 |
| » Weifses Wachs | 7,3 |
| Glycerin | 5,61 |
| Paraffin | 5,0 |

Aus diesen Resultaten ist man wohl berechtigt zu schliefsen, dafs sämmtliche Substanzen, sowohl feste als flüssige, bei ebener Oberfläche Wärme aussenden, die, wenn sie einen schiefen Winkel von ungefähr 35° mit der Oberfläche macht, zum Theil polarisirt ist.

Daraus aber ergiebt sich, dafs bei der Fortpflanzung der Wärme im Innern der Körper transversale Oscillationen oder, wenn nicht lineare, doch solche Bewegungen stattfinden, deren Componenten senkrecht gegen die Fortpflanzungsrichtung dieselbe Wirkung hervorbringen, wie die Wärmestrahlen. Für die Feststellung dieses, bis jetzt vielleicht vermutheten, aber nicht bewiesenen Vorganges einen experimentell begründeten Anhalt zu liefern, war der Zweck dieser Arbeit.

## III. *Ueber die Mineralien der barytischen Erzgänge von Wittichen in Baden;*

*von*

*Theodor Petersen in Frankfurt a. M.*

Während die Erzreviere in den Umgebungen des Kinzigthales, gegenwärtig leider wenig mehr bauwürdig, längst wohl bekannt sind, so haben doch die mannigfaltigen neueren Arbeiten über diese Gegenden, namentlich diejenigen von Sandberger[1]) über die geologischen Verhältnisse, von Bunsen[2]) über die Mineralquellen von Baden und

1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsherzogthums Baden.

Heft 11. Geologische Beschreibung der Gegend von Baden. Carlsruhe 1861.

Heft 16. Geologische Beschreibung der Umgebung der Renchbäder Carlsruhe 1863.

2) Ebendaselbst.

den Reichbädern, sowie von Vogelgesang[1]) über den Bergbau im Kinziggebiet die Aufmerksamkeit diesem Gegenstande erst recht zugewendet. Seit Jahren häufig und mit Vorliebe den Schwarzwald besuchend und mich lebhaft für dessen geologische Verhältnisse interessirend, habe ich nunmehr die Erze der barytischen Gänge von Wittichen einer eingehenderen chemischen Untersuchung unterzogen, da dieselben einmal bislang nicht genügend bearbeitet waren, sodann aber, weil nach Entdeckung des Gehaltes von Kobalt und Wismuth in verschiedenen dortigen Fahlerzen durch Sandberger[2]) neue Betrachtungspunkte reichlich angeregt waren. Hr. Professor Sandberger, welcher mir sämmtliches Material für diese Untersuchung zur Verfügung stellte, wird über die Verhältnisse der Wittichener Gänge an anderem Orte ausführlich zu reden kommen, ich fasse mich daher in dieser Beziehung kürzer, zumal die chemische Ausbeute reichliches Material geliefert hat.

---

Unter den Kinzigthaler Erzgängen nimmt Vogelgesang dem Alter nach folgende Formationen an:

1) Edle *Quarzgänge*, frei von Baryt.
2) *Kalkspath-Silbergänge*, mit Silber- und Kupferfahlerz, Antimonglanz, Silberglanz, Silber, Antimonsilber. Als Gangart erscheinen Baryt, Kalkspath und Braunspath.
3) *Silberreiche Bleiglanzgänge* mit vorherrschenden Carbonaten.
4) *Kobaltsilbergänge*, mit gröfstentheils barytischer Gangmasse. Mannichfaltige Kobaltmineralien, auch Silber, Wismuth u. a. werden hier angetroffen.
5) *Kupfer- und Bleigänge* mit überwiegend barytischem Gangmaterial. Kupferkies und Kupfergrün sind häufig, Malachit und Fahlerz seltener, sehr selten Bleiglanz, Wismuth und Silbererze.

1) Ebendaselbst.
Heft 21. Geognostisch-bergmännische Beschreibung des Kinzigthaler Bergbaues. Carlsruhe 1865.
2) Jahrb. für Mineralogie 1864 S. 223 und 1865 S. 584.

6) *Rotheisenstein- und Manganerzgänge.*

7) *Brauneisensteingänge.*

8) Gänge ohne bestimmten Formationscharakter.

Die Abtheilungen 4 und 5 können als gleichaltrig angesehen werden, die Eisensteingänge 6 und 7 bilden wohl keine eigenen Gruppen. So lassen sich die *Gangbildungen* füglich in zwei Abtheilungen bringen, nämlich:

I. *Aeltere*, frei von Baryt oder mit nur wenigem Baryt Silberkupferfahlerz und andere Antimon- und Silberminer führend.

II. *Jüngere*, mit vorherrschendem barytischen Gangmaterial, Kupfer- und Wismuthmineralien, Kobaltfahlerz, Speiskobalt, Silber u. a. enthaltend.

Die ersteren, einen Morgenzug (hor. 3) und einen Mittagszug (hor. 12) bildend, liegen aufserhalb des Gebietes der folgenden Betrachtungen. Die älteren Quarzgänge dürften übrigens zur Zeit der Eruption der quarzigen Plattenporphyre gebildet worden seyn.

Die barytischen Gänge, welche den Abendzug (hor. 9) bilden, setzen meistens im Granit, weniger im Gneis auf, sie setzen zuweilen in das Rothliegende, ja sogar bis in den unteren bunten Sandstein hinüber, was namentlich auch von den kobaltführenden gilt, ein Beweis, dafs dieselben jünger, als die mächtige Buntsandsteinbildung des nördlichen Schwarzwaldes. Vielleicht sind diese Gangbildungen wie die in vieler Beziehung ähnlichen von Badenweiler zur Zeit des Lias entstanden.

Die Gangausfüllung besteht überwiegend aus mehr oder weniger röthlich gefärbtem, auch wohl farblosem, blättrigem Baryt. Derselbe enthält ein wenig Kalk und läfst deutliche Strontianspuren erkennen. Das specifische Gewicht dieses älteren Baryts ist etwas niedriger als dasjenige des reineren, weifsen, von jüngerer Bildung auf denselben Gängen. Bei einer nur wenig Kalk enthaltenden Probe von Grube St. Anton wurde das specifische Gewicht zu 4,437 bei 12° gefunden. Die Menge des Kalks ist in der Regel kaum be-

stimmbar. [1]) Das vom Baryt eingeschlossene Wasser macht nicht über 0,20 Proc. aus. Dem Baryt aufgelagert werden Kalk- und Braunspath, sowie zuweilen Eisenspath [1]) angetroffen, auch gesellen sich wohl Quarz und Flufsspath als Begleiter hinzu.

Dafs die Gangmineralien gröfstentheils aus dem Nebengestein ausgelaugt und auf bestimmten Spalten concentrirt wurden, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden.

Der grobkörnige Granit des oberen Kinzigthals ist frisch lichtgrau; bis $1\frac{1}{2}$ Zoll grofse Krystalle von weifsem Kalifeldspath überwiegen in der Masse, welche im Uebrigen aus Körnern von grauem Quarz, kleinen Krystallen von schwarzem Magnesiaglimmer und einzelnen Krystallen von weifsem Oligoklas besteht. Dieser in allen Thälern der Ostseite des Kniebisstockes anstehende Granit ist in der Regel stark aufgelockert und zerklüftet. Er wurde, zu Schapbach anstehend, von Nessler [2]) analysirt. Ich habe den gleichen von Wittichen im bedeutend zersetzten Zustande untersucht. Beide stellen sich folgendermaafsen einander gegenüber.

| | Granit von Schapbach, unzersetzt, Nefsler. | | Granit von Wittichen, zersetzt, Petersen. |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 67,09 | | 68,87 [3]) |
| Titansäure | | | Spur |
| Thonerde | 18,00 | | 18,80 |
| Eisenoxyd | 3,43 | | 2,79 |
| Manganoxyd | Spur | | Spur |
| Baryt | Spur | | 0,17 |
| Kalk | 1,57 | | 0,31 |
| Magnesia | 1,64 | | 0,36 |
| Kali | 5,34 | | 5,12 |
| Natron | 2,21 | | 1,62 |
| Wasser | 0,66 | und organ. Substanz | 1,96 |
| | 99,94 | | 100,00. |

1) Meine Analysen dieser Carbonate s. in Herrn Sandberger's Abhandlung Jahrb. f. Min. 1868. 421.

2) Gröfser ist der Gehalt des älteren Schwerspaths an Kalk und Strontian auf einigen Barytgängen von Oppenau und Schapbach gefunden worden. Das specifische Gewicht ist dem entsprechend niedrig. Am Benauer Berge bei Oppenau beträgt dasselbe für den älteren Schwerspath 4,353, für den sehr reinen jüngeren 4,478.

3) Geologische Beschreibung der Renchbäder 33.

In dem zersetzten Gestein ist nur der Quarz unverändert geblieben, der Glimmer ganz entfärbt und zersetzt und Oligoklas in specksteinartigen Pinitoïd verwandelt, der Feldspath hat sich geröthet, ist jedoch noch ziemlich wohlerhalten. Demgemäfs erscheinen bei Vergleichung der beiden Analysen in dem verwitterten Granit Kalk und Magnesia zum gröfsten, Eisenoxyd zum beträchtlichen Theil ausgelaugt, auch der Feldspath hat bedeutend an Natron verloren, während weniger Kali weggenommen wurde. Kali wird eben leichter in Gestalt von Pinitoïd festgehalten. Der Feldspath des frischen Granits enthält nach Nefsler 0,22 Proc. Baryt. Dem frischen Gestein können mit Wasser auch nachweislich schwefelsaure Salze entzogen werden; der aus der Zersetzung des barythaltigen Feldspaths neben den Carbonaten von Kalk, Magnesia und Eisenoxydul hervorgegangene kohlensaure Baryt, wird dann aber leicht zu schwefelsaurem Baryt werden. Der zersetzte, an Kieselsäure und Thonerde natürlich etwas angereicherte Granit reagirt übrigens deutlich alkalisch.

Es kann nicht auffallen, dafs Eisenerze auf den Gängen an den das Eisen liefernden glimmerreichen schiefrigen Gneis gebunden erscheinen und dafs Quarz den Baryt zum Theil verdrängt hat an Stellen, wo das Nebengestein oligoklasreicher Gneis ist und nicht da, wo es aus schwerer zersetzbarem Granit besteht. Auch der Flufsspath wird füglich auf fluorhaltigen Glimmer zurückzuführen seyn. Das Vorhandenseyn von auf den Gängen sich vorfindenden Metallen in dem Nebengestein ist nur wenig gekannt. Sandberger hat indessen neben nickelhaltigem Magnetkies, Eisen- und Kupferkies Arsen in den Hornblendeschieferzügen nachgewiesen, welche offenbar zu den Erzgängen des Revieres in naher Beziehung stehen.

Das Kobaltfahlerz ist im Revier von Wittichen selten, auf anderen gleichaltrigen Gängen häufiger. So in der Amaliengrube in der Nordrach, auf der Grube an den Schottenhöfen bei Zell am Harmersbach, auf der Grube Clara bei Schapbach, im Tiefenbachthal, sowie im Württembergi-

schen auf dem Barytgange zu Christophsau bei Freudenstadt und auf einem quarzigem Gange zu Neubulach, die beiden letzeren im unteren Buntsandstein aufsetzend. Kobaltfahlerz ist zu Wittichen vornehmlich am Ende der Gänge anzutreffen; wo der Granit sich im zersetzten Zustande befindet, stellen sich die anderen Kobalterze gewöhnlich ein.

Mit dem Uebertritt der Gänge in den Gneis ist der Schwerspath mehr und mehr durch Quarz verdrängt, gleichzeitig treten als Erze Kupferkies und Bleiglanz auf. So ist im Allgemeinen für den Granit Kobaltfahlerz, für den Gneis, worin Kobaltfahlerz seltener auftritt, Kupferkies bezeichnend. Die Wittichener Kobaltgänge stehen ferner in offenbarer Beziehung zu den westlichen Kobaltfahlerzgängen. Da die Kobaltgänge vornehmlich in den jüngeren feldspathreichen und quarzarmen Graniten aufsetzen, im frischen Granit jedoch taub oder nur als barytische Kupfergänge ausgebildet zu seyn pflegen, so wird hierdurch auch der nahe Zusammenhang der Kobaltgänge mit den Kupfergängen und der Einfluſs deutlich, welchen das Nebengestein auf die Ausfällung und Ausbildung der Gangmineralien gehabt hat.

In dem Bereich der Gänge von Wittichen, auf deren charakteristische metallische Verbindungen nunmehr näher eingegangen werden soll, wurden nach Vogelgesang folgende Erze gebrochen.

Vorherrschend sind:

*Speiskobalt,* grauer und weiſser, krystallisirt, derb und eingesprengt.

Sogenannter *schwarzer Erdkobalt,* derb, eingesprengt und als Ueberzug, häufig von bedeutendem Silbergehalt.

Gediegen *Silber,* massig, blechförmig, zähnig.

Nicht so allgemein, meist eingesprengt:

Gediegen *Wismuth,* derb eingesprengt im Speiskobalt.

*Kupferwismutherz.*

Gediegen *Arsen.*

*Rothnickelkies.*

Lichtes *Rothgülden* und *Silberglanz.*

*Eisenglanz* und *Eisenglimmer.*

Als Seltenheiten werden aufgeführt:

*Glanzkobalt, Weifsnickèlkies, Wismuthglanz, Fahlerz, Melanglanz, Bleiglanz* und *Kupferkies.*

Von secundären Bildungen ist sehr häufig:

*Kobaltblüthe,* krystallisirt, traubig, erdig.

*Pharmakolith* nicht selten, wohl aber *Nickelblüthe.*

Zuweilen finden sich auch *Nickelocker* und *Realgar,* sehr selten *Weifsbleierz.* Auch wird noch *Kupferuranit* und *Auripigment* angeführt.

Die Mächtigkeit der Gänge von Wittichen ist nicht bedeutend, sie variirt beiläufig zwischen $\frac{1}{2}$ und 10 Zoll. Mit zunehmender Mächtigkeit läfst im Allgemeinen der metallische Reichthum nach, während gleichzeitig das Nebengestein erzlragend wird. Die Streichrichtung ist ungefähr NNW. nach SSO. Die Hauptgänge fallen überall steil (75° bis 80°) östlich ein.

### Chemisch-mineralogische Untersuchung der wichtigsten Erze.

#### Speiskobalt.

Das Untersuchungs-Object rührt von der Grube Güte Gottes her.

Es durchzieht in Parthieen das granitische Gestein und wird sowohl in Krystallen O . ∞ O∞ mit vorherrschendem Würfel, als auch in derben Massen angetroffen. Oben auf zeigt sich hie und da etwas Kobaltblüthe. Spec. Gew. 6,272 bei 15°.

Dieser Speiskobalt, wovon einige auserlesene kleine Würfel zur Analyse verwendet wurden, giebt starke Schwefelreaction, ohne dafs eingeschlossener Schwefelkies oder ein anderes Sulfomineral entdeckt werden konnte.

#### Analyse.

Angew. 1,3377 Gr.

Rückstand, kieselig, feldspathig, beinahe weifs, 0,0790 Gr.

$\dot{Ba}\ddot{S}$ 0,4306 Gr. $\dot{Mg}^2\dot{N}H^4\ddot{A}s + \dot{H}$ 2,2220 Gr. $\ddot{Bi}$ 0,0136 Gr. Cu 0,0150 Gr. $\ddot{Fe}$ 0,0907 Gr. Ni 0,1077 Gr. Co 0,1268 Gr. Antimon Spur.

Hinsichtlich der Ausführung der Analyse des Speiskobalts sowie auch der nachfolgenden Kobalterze bemerke ich Folgendes.

Das über Schwefelsäure getrocknete Mineral wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt, bis aller Schwefel verschwunden, nach Verdünnen mit Wasser der unlösliche Rückstand abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne gebracht und verschmolzen. Schwefelsäure und Arsensäure wurden mit Wasser ausgelaugt. Die Trennung von Kobalt und Nickel wurde nach wiederholten Erfahrungen nur nach der modificirten Liebig'schen Methode vorgenommen. Nickel- und Kobaltoxyd werden mit Kali gefällt, gut ausgesüfst, getrocknet, geglüht, mit Wasser gewaschen, mit Wasserstoff reducirt, nochmals mit warmem Wasser behandelt, um die letzten Spuren von Alkali zu entfernen, geglüht und gewogen. Die salzsaure Auflösung beider wird darauf mit Cyankalium im Ueberschufs versetzt und bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von Aetzkali, nachdem mit Wasser stark verdünnt worden, mit einem langsamen Strom von Chlor behandelt. Alles Nickel wird als braunes Superoxyd gefällt. Nach dem Glühen und wiederholten Behandeln mit Wasser zur Entfernung des anhängenden Alkalis kann dasselbe als Nickel oder als Nickeloxydul gewogen werden. Die Fischer'sche Methode, das Kobalt mit salpetrigsaurem Kali zu fällen, giebt ebenfalls gute Resultate, empfiehlt sich indessen mehr, wenn wenig Kobalt von viel Nickel zu scheiden ist. Der von Terreil[1]) vorgeschlagene Weg, Kobalt als salzsaures Roseokobalt in salzsaurer Lösung von Nickel zu scheiden, ist leider sehr ungenau. Nach diesem bequemen Verfahren wird das Kobalt selbst nach tagelangem Stehen nicht vollständig ausgebracht.

Die Aequivalentgewichte von Kobalt und Nickel werden von Schneider 1857 und neuerdings von v. Sommaruga[2]) als verschieden angenommen, Co = 30, Ni = 29. Da jedoch die jüngsten Bestimmungen von Winkler[3]) mit den älteren von Berzelius, Dumas und Marignac übereinstimmen, welche alle für Ni und Co annähernd 29,5 ergaben, so habe ich diese Zahl für beide beibehalten.

**Bringt man von den vorstehenden Ermittelungen die Gangart mit 5,75 Proc. und einen kleinen Verlust von 0,19 Proc. in Abrechnung, so resultirt folgende Zusammensetzung des Speiskobalts:**

1) *Compt. rend. t. LXII, p.* 139.
2) Journ. f. prakt. Chemie 1867 Bd. C, S. 107.
3) Zeitschr. f. anal. Chemie 1867, 22.

| | |
|---|---|
| Schwefel | 4,71 |
| Arsen | 69,70 |
| Antimon | Spur |
| Wismuth | 0,97 |
| Kobalt | 10,11 |
| Nickel | 8,52 |
| Eisen | 5,05 |
| Kupfer | 0,94 |
| | 100,00. |

Läfst man das wenige Kupfer mit den sogenannten elektropositiven und andererseits Wismuth mit den elektronegativen Bestandtheilen zusammengehen, so erübrigt die Formel des Speiskobalts R As, wenn entweder die Ersetzung von einem Theile R As durch $R S^2$ oder eine Beimengung von $R S^2 + R As$ angenommen wird.

Speiskobalt Co As verlangt folgendes Verhältnifs:

$$As = 75 - 71,77$$
$$Co = 29,5 - 28,23$$
$$Co\,As = 104,5 - 100,00.$$

Bezieht man den Speiskobalt auf die allgemeine Formel R As, worin R vorzugsweise Kobalt und As theilweise durch $S^2$ ersetzbar ist, so sind alsdann zu unterscheiden:

1) Schwefelfreie Speiskobalte mit keinem oder nur Spuren von Schwefel.
2) Schwefelhaltige Speiskobalte.

Die eigenthümliche Ersetzbarkeit von dreiatomigem Arsen durch zweiatomigen Schwefel ist dann als eine wesentliche Ursache anzusehen, weshalb die Arsenide von Kobalt, Nickel und Eisen durch Uebergänge mit den Sulfoarseniden verknüpft sind. Genth untersuchte den sogenannten Chatamit von Chatam in Connecticut und fand eine mittlere Zusammensetzung [1]), welche vorliegendem Speiskobalt ähnlich

1)

| | |
|---|---|
| Schwefel | 5,20 |
| Arsen | 68,78 |
| Kobalt | 3,85 |
| Nickel | 9,66 |
| Eisen | 12,39 |
| | 99,88 |

ist, mit dem Unterschiede jedoch, dafs Kobalt in der Menge sehr gegen Nickel und Eisen zurücktritt. Man rechnet den Chatamit zum Chloantit. Aber welcher Unterschied ist schliefslich zwischen sehr nickelreichem Speiskobalt und sehr kobaltreichem Chloanthit? Die Entscheidung, ob Species, ob Varietät, ist bei so nahe stehenden Mineralsubstanzen überhaupt keine leichte, es scheint mir aber exacter zu seyn, in Form und Mischung so sehr verwandte Substanzen wie Speiskobalt und Chloantit, Arseneisen und Arsenkobalteisen, Arsenikkies und Kobaltarsenikkies u. a. m. nicht der Art nach, sondern nur als Varietäten zu unterscheiden, überhaupt bei der Artunterscheidung sehr strenge zu verfahren, mit Bezeichnung der Varietäten aber nicht zu sparen.

Die wichtigsten hierher gehörigen verwandten und dimorphen Verbindungen in dem folgenden Schema zusammenzustellen, habe ich nicht für überflüssig erachtet.

| | Regulär | | Rhombisch | |
|---|---|---|---|---|
| $RS^2$ | Pyrit | $FeS^2$ | Markasit | $FeS^2$ |
| RAs | *a.* Speiskobalt<br>*b.* Chloanthit | CoAs<br>NiAs | *a.* Arsenikeisen oder Arsenikalkies<br>*b.* Arsenkobalteisen<br>*c.* Arsennickel oder Weifsnickelkies | FeAs<br>$\left.\begin{matrix}Fe\\Co\end{matrix}\right\}$As<br>NiAs |
| $RS^2+RAs$ | *a.* Kobaltglanz<br>*b.* Nickelglanz und Gersdorffit | $CoS^2+CoAs$<br>$NiS^2+NiAs$ | *a.* Arsenikkies<br>*b.* Kobaltarsenikkies, Glaukodot und Danaït | $FeS^2+FeAs$<br>$\left.\begin{matrix}Fe\\Co\end{matrix}\right\}S^2+\left.\begin{matrix}Fe\\Co\end{matrix}\right\}As$ |

Dazu verdient noch hervorgehoben zu werden, dafs wie $RS^2$ und RAs auch RS und $R^2As$ gleichwerthig und dimorph erscheinen, denn Rothnickelkies $Ni^2As$ und Antimonnickel $Ni^2Sb$ sind wie Magnetkies FeS und Millerit NiS hexagonal.

Erdkobalt.

Sandberger macht in seiner Abhandlung [1]) über das Kobaltfahlerz bereits darauf aufmerksam, dafs der sogenannte schwarze Erdkobalt, unter welchem Namen man sonst die Verbindung $\dot{Co}\ddot{Mn}^2 + 4\dot{H}$ versteht, nicht mit diesem Erz verwechselt werden dürfe, welches vielmehr ein Gemenge von Speiskobalt und einigen anderen Körpern mit Arsen sey. Dasselbe fand sich auf allen Hauptgruben von Wittichen unter ähnlichen Verhältnissen wie Speiskobalt, wodurch schon dessen Ursprung angedeutet wird. Die chemische Untersuchung hat hierüber weitere Aufschlüsse gegeben.

Der von mir untersuchte Erdkobalt brach auf der Grube St. Anton im Heubach in dunkelbläulich grauen, dichten Massen, welche beim Zerschlagen einen muscheligen Bruch zeigen und auf den frischen Bruchflächen eine dunkel grünblaue Farbe und schwachen Glanz besitzen. Aeufserlich sind Ueberzüge von bläulich weifser arseniger Säure und blafsrother Kobaltblüthe gewöhnlich. Im Innern ist das Erz dicht und homogen. Bei der Behandlung mit Wasser wird viel arsenige Säure ausgezogen, mit verdünnter Salzsäure Kobalt, Nickel und Arsensäure. Die Schwefelreaction ist schwächer wie beim Speiskobalt. Im Glasröhrchen wird etwas Wasser ausgegeben.

Das Spec. Gew. betrug 4,091 bei 15°.

Analysen.

1) Angew. 1,9150 Gr.
   Quarziger Rückstand 0,0645 Gr. $\dot{Ba}\dddot{S}$ 0,0380 Gr.
2) Angew. 2,1990 Gr.
   $\dddot{As}$ 3,3230. Davon 1,0966 Gr., woraus $\dot{Mg}^2\dot{N}\dot{H}^4\ddot{As} + \dot{H}$ 1,1942 Gr.
   $\dddot{Bi}$ 0,0152 Gr. $\dddot{Fe}$ 0,0343 Gr. Co 0,1794 Gr. Ni 0,1193 Gr.
3) Angew. 0,5324 Gr.
   $\dot{Mg}^3\dot{N}\dot{H}^4\ddot{As} + \dot{H}$ 0,8237 Gr. Co 0,0482 Gr. Ni 0,0331 Gr.

Aus vorstehenden Zahlen ergiebt sich nach Abzug der Gangart (3,37 Proc.) folgende Zusammensetzung des Erzes:

1) Jahrb. f. Min. 1865. S. 585.

| | |
|---|---|
| Schwefel | 0,28 |
| Arsen | 67,11 |
| Wismuth | 0,65 |
| Kobalt | 8,87 |
| Nickel | 6,04 |
| Eisen | 1,13 |
| Sauerstoff und Wasser | 15,92 |
| | 100,00. |

Dazu wurden Spuren von Kupfer und geringe Spuren von Antimon, Silber und Zink constatirt.

Es kam nun darauf an, die Bestandtheile des Erzes näher kennen zu lernen. Zu dem Ende wurde zuerst ein heifser wäfsriger Auszug bereitet. Derselbe war wasserhell und enthielt von Kobalt und Nickel nur Spuren, dagegen sehr viel arsenige Säure. Der Versuch mit Zehnteljodlösung ergab 24,25 Proc. Darauf wurde das Rückständige mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt. Der Auszug war von schön rosenrother Farbe und enthielt überwiegend arsensaures Kobaltoxydul. Sodann wurde mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt, das gelöste indessen nun etwas reicher an Nickel befunden. In Lösung gegangen waren im Ganzen:

| | |
|---|---|
| Arsen | 13,41 Proc. |
| Kobalt | 5,15 Proc. |
| Nickel | 4,16 Proc. |

Bringt man Co + Ni auf die Formel $\dot{R}^3 \ddot{A}s$, so resultiren 24,16 Proc. $\left.\begin{matrix}\dot{Co}\\ \dot{Ni}\end{matrix}\right\}^3 \ddot{A}s$, worin 7,96 Proc. As. Sollte hiervon auch ein kleiner Theil auf das Gemenge von rückständigem derbem Speiskobalt (21,57 Proc.) und Arsen entfallen, welche aber von der verdünnten Salzsäure kaum angegriffen werden, so scheinen mir doch die 5,45 Proc. Arsen im Wesentlichen eine andere Deutung in Anspruch zu nehmen. Bei der langsamen Oxydation des Arsens entsteht bekanntlich eine braunschwarze Substanz, sogenanntes Arsensuboxyd, welches in Wasser und kalten verdünnten Säuren nicht lös-

lich, also wohl kein Gemenge von Arsen und arseniger Säure ist, beim gelinden Erhitzen unter Abschlufs der Luft oder beim Erwärmen mit Säure indessen leicht in Arsen und arsenige Säure zerfällt (Berzelius). Nach meinem Dafürhalten ist auch dem Erdkobalt davon beigemengt. Wenn Arsensuboxyd $\dot{A}s$, so würden noch dem Ansatze

$$3\dot{A}s = 2\dot{A}s + \ddot{A}s$$

18,10 Proc. Arsensuboxyd beim Behandeln mit Salzsäure 7,20 Proc. lösliche arsenige Säure mit 5,45 Proc. Arsen zu liefern im Stande seyn.

Schwefelsäure und Eisen sind nur spurenweise im verdünnten Säureauszuge enthalten, Schwefel und Eisen gehören dem unzersetzten Speiskobalt an. Auch das Wismuth befindet sich im Rückstande und ist in der Zahl für Speiskobalt mit enthalten.

Indem ich nun einmal das muthmafsliche Arsensuboxyd berücksichtige, das andere Mal aber auf Arsen und arsenige Säure vertheile und endlich das Wasser aus der Differenz substituire, womit der Versuch nahe übereinstimmte, so erhalte ich folgende beiden Annäherungswerthe für die Zusammensetzung des Erdkobalts der Grube St. Anton:

| | |
|---|---|
| Unzersetzter Speiskobalt . . . . . | 21,57 |
| Arsensaures Kobalt- und Nickeloxydul | 24,16 |
| Arsenige Säure . . . . . | 31,45 |
| Arsen . . . . . | 18,87 |
| Wasser . . . . . | 3,95 |
| | 100,00 |

Oder wahrscheinlicher:

| | |
|---|---|
| Unzersetzter Speiskobalt . . . . . | 21,57 |
| Arsensaures Kobalt- und Nickeloxydul | 24,16 |
| Arsenige Säure . . . . . | 24,25 |
| Arsensuboxyd . . . . . | 18,10 |
| Arsen . . . . . | 7,97 |
| Wasser . . . . . | 3,95 |
| | 100,00. |

Hierbei machen Wasser und Sauerstoff 16,68 Proc. aus, während sich aus dem Verlust bei der Analyse 15,92 Proc. ergaben, wodurch eine befriedigende Controlle zwischen Versuch und Rechnung hergestellt ist.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs das vorliegende Untersuchungsobject das Zersetzungsproduct eines Speiskobalts ist. Schon das häufige Vorkommen des dichten Erdkobalts als Umhüllung von Speiskobalt auf mehreren Gruben von Wittichen spricht entschieden dafür. Es geht noch deutlicher aus der Zusammensetzung beider im Vergleich hervor.

Schwefel und Eisen werden dem Speiskobalt offenbar am leichtesten entzogen, d. h. nach der Oxydation weggeführt. Mehr Widerstand leisten Nickel und Kobalt. Warum findet sich auf Erzgängen mit Kobalt-Nickelmineralien in der Regel nur wenig Nickelblüthe? Es scheint mir zuerst darin begründet zu seyn, dafs, namentlich wenn das Erz an Schwefel reich und der Eisengehalt nicht zu hoch ist, auch ein beträchtlicher Theil des Nickels als schwefelsaures Nickeloxydul hinweggeführt wird. Nickelvitriol ist bedeutend auflöslicher in Wasser als Kobaltvitriol und zwar lösen sich in 1 Theil kaltem Wasser

| | | |
|---|---|---|
| Eisenvitriol | $\dot{Fe}\ddot{S} + 7\dot{H}$ | 1,6 Thle. |
| Nickelvitriol | $\dot{Ni}\ddot{S} + 7\dot{H}$ | 3 Thle. |
| Kobaltvitriol | $\dot{Co}\ddot{S} + 7\dot{H}$ | 24 Thle. |

Umgekehrt wird auf trocknem Wege, z. B. beim Zusammenschmelzen von Kobalt und Nickel mit Borax, Kobalt eher verschlackt wie Nickel. Ferner kommt die gröfsere Verwandtschaft des Kobaltoxyduls zur Arsensäure in Betracht und endlich ist arsensaures Nickeloxydul leichter löslich in Wasser als arsensaures Kobaltoxydul. An Absätzen von Kobaltblüthe bemerkt man zuweilen etwas Nickelblüthe, besonders in kleinen Höhlungen oder Spalten, ganz so ausgebildet, als ob sie aus der Mutterlauge, nachdem der Absatz der Kobaltblüthe stattgefunden, sich erst niedergeschlagen hätte.

Das Wismuth des Speiskobalts wird, als schwer fortführbar, zum gröfsten Theil im Erdkobalt wieder angetroffen. Arsen ist wenig gemindert, es hat eben in dem Mafse, wie andere Bestandtheile weggeführt wurden, Sauerstoff aufgenommen.

Während die Kobaltmineralien auf den barytischen Gängen von Wittichen zum Theil silberfrei sind oder nur Spuren dieses Metalles enthalten, so hat sich dagegen an einigen Orten Silber in reichlicher Menge gefunden, sey es in verschiedener Gestalt frei und der Gangart aufgewachsen oder mit Erdkobalt gemengt. Man nahm früher an, dafs Silber ein integrirender Bestandtheil der Kobalterze sey. Nach Sandberger bestehen nun zu Wittichen drei Gangformationen, nämlich

1) eine ältere, quarzige mit gediegen Silber, seltener Silberglanz und Polybasit,
2) eine barytische mit Kobaltnickel-, Wismuth- und Kupfermineralien,
3) eine jüngere mit Braunspath, Eisenspath, Kalkspath, wenig Kupferkies, Arseneisen und lichtem Rothgülden.

Nur auf einzelnen Gängen (Sophie, Daniel, St. Anton, St. Joseph, Dreikönigstern) ist die erste oder dritte edle Gangformation neben der zweiten, welche überall vorwaltet, entwickelt, daher die grofsen Verschiedenheiten im Silbergehalt auf den Gängen.

Was nun den silberhaltigen Erdkobalt betrifft, so war auch hier das Silber, dem Quarz aufgewachsen, schon gebildet, als die barytische Kobaltformation zur Ablagerung gelangte. In die freien Räume zwischen dem ästigen Silber legte sich unter Anderem Speiskobalt, welcher später eine Zersetzung in Erdkobalt erlitt.

Ein solcher sehr silberreicher, stark zersetzter Erdkobalt von der Grube St. Joseph mit Ueberzügen von Kobaltblüthe und arseniger Säure enthielt in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Silber | 45,40 |
| Kobalt | 6,53 |
| Nickel | 1,21. |

Etwas Wismuth fehlte nicht, die Menge des Eisens war sehr gering, des Schwefels noch geringer, Antimon, Kupfer und Blei in Spuren nachweisbar. Was bei Betrachtung des Erdkobalts von Grube Anton hinsichtlich der Wegführung der Bestandtheile des Speiskobalts bemerkt wurde, tritt hier noch schlagender, besonders in Bezug auf das Nickel hervor, da nicht anzunehmen ist, dafs dieser dichte Erdkobalt aus einem von jenem viel verschiedenen Speiskobalt hervorgegangen ist.

Bei der allmähligen Zersetung eines Kobalterzes mit As, S, Co, Ni und Fe als wesentlichen Bestandtheilen wird zuerst Schwefel und Eisen sowie ein Theil des Nickels fortgeführt, ferner nicht nur Kobaltblüthe und nebenbei Nickelblüthe, sondern auch reichlich arsenige Säure und wahrscheinlich auch Arsensuboxyd gebildet, so lange eben noch oxydirbares Arsen vorhanden ist. Das Ergebnifs der Untersuchung ist ferner, dafs der sogenannte Erdkobalt nicht der Hauptsache nach gediegen Arsen sondern ein Gemenge von Arsen, wahrscheinlich Arsensuboxyd, arseniger Säure, Kobaltblüthe, Nickelblüthe und unzersetztem Speiskobalt ist.

### Arsenkobalteisen.

Dieses selbstständige rhombische Mineral wurde bisher nicht gehörig von Speiskobalt unterschieden. Rammelsberg führt in seiner Mineralchemie S. 23 unter Speiskobalt »Krystalle, scheinbar von der Form des Arseneisens, spec. Gew. 6,48 G. Rose« von Schneeberg auf, welche Jäckel[1]) analysirt hat. Derselbe fand:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 0,49 |
| Arsen | 66,02 |
| Wismuth | 0,04 |
| Kupfer | 1,90 |
| Kobalt | 21,21 |
| Eisen | 11,60 |
| | 101,26. |

Dem Vorkommen zu Schneeberg können nunmehr einige andere beigesellt werden. Sandberger beobachtete den

1) G. Rose, Krystallochemisches Mineralsystem S. 53.

seltenen rhombischen Arsenkobalt schon vor längerer Zeit in geringer Menge auf der Grube Sophie zu Wittichen, neuerdings zu Bieber bei Hanau, aber erst ganz kürzlich fand er ihn unter Stücken von der Reinerzau in gröfserer Menge. Er bezeichnet diese Verbindung wegen Analogie in Form und Mischung mit Arseneisen als »Arsenkobalteisen«. Sie kann auch Kobaltarsenikalkies oder, da Kobalt unter den basischen Metallen bedeutend überwiegt, Arsenkobalt genannt werden. G. Rose führt das von Jäckel analysirte Mineral als Arsenkobalt auf.

Arsenkobalteisen kommt auf der Grube Dreikönigstern in der Reinerzau im Württembergischen nächst Wittichen im weifsen Gangbaryt in Aggregaten kleiner rhombischer Krystalle von der Form des Arseneisens vor. Es ist stahlgrau von Farbe und 5,5 hart. Das specifische Gewicht bestimmte ich nach Abzug wenigen beigemengten Baryts vom Gewichte des weifsen Wittichener Gangbaryts zu 6,915 bei 12°. Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs die rhombischen Mineralien Arsennickel (Weifsnickkelkies) und Arsenkobalt (Arsenkobalteisen) ein höheres specifisches Gewicht besitzen (6,9 bis 7,1) als die regulären Chloanthit und Speiskobalt (6,4 bis 6,7).

Analyse.

Angew. 1,9556 Gr. Erhalten: $\dot{Ba}\dddot{S}$ 0,0448 Gr. $\dot{Mg}^2\dot{N}\dot{H}^4\dddot{A}\dot{s}\dot{H}$ 3,6980 Gr. $\dot{Cu}$ 0,0438 Gr. $\ddot{Bi}$ 0,0072 Gr. $\ddot{Fe}$ 0,1291 Gr. Ni 0,0307 Gr. Co 0,4337 Gr.

Nach vorstehenden Ermittelungen besitzt das Arsenkobalteisen von Dreikönigstern folgende procentische Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 0,32 |
| Arsen | 69,52 |
| Wismuth | 0,33 |
| Kupfer | 1,78 |
| Kobalt | 22,11 |
| Nickel | 1,58 |
| Eisen | 4,63 |
| | 100,28. |

Da die Formel Co As 71,77 Proc. Arsen und 28,23 Proc. Kobalt erfordert, so ist das Untersuchungsobject auf die Formel R As zu beziehen, worin R überwiegend Co, in zweiter Linie Fe, ferner Ni und Cu darstellt, und für As ein wenig Schwefel und Wismuth eingetreten sind. Kupfer in erheblicher Menge und namentlich Wismuth fehlt also auch hier nicht, doch tritt Nickel im Gegensatz zu den Speiskobalten von Wittichen sehr gegen Kobalt zurück. Rose und Jäckel sagen ausdrücklich, dafs das Schneeberger Vorkommnifs kein Nickel enthalte, Sandberger fand es ebensowenig in dem Erz von Bieber. Es unterscheidet sich daher das Arsenkobalteisen von Speiskobalt nicht blofs in der äufseren Form, sondern, so weit bekannt, auch in der geringen Menge oder der gänzlichen Abwesenheit von Nickel, während in den Speiskobalten Kobalt und Nickel in sehr wechselnden Verhältnissen angetroffen werden. Das Gegenstück ist der Rothnickelkies $Ni^2$ As, welcher sehr wenig oder gar kein Kobalt zu enthalten pflegt. Ich erwähne bei dieser Gelegenheit ausdrücklich, dafs man sich von der Anwesenheit auch der kleinsten Menge Nickel im Kobalt leicht überzeugen kann, wenn man das darauf zu prüfende Kobalt in wenig Salzsäure aufnimmt, Kali und Cyankalium im Uebermaafs zugiebt und in die gehörig verdünnte Auflösung Chlor in der Kälte einleitet. Alles Nickel wird in kurzer Zeit als dunkelbraunes, voluminöses Nickelsuperoxyd ausgeschieden.

Ich glaube nicht, dafs natürliches Dreiviertel- und Vierdrittelarsenkobalt anzunehmen sind; auch den Anderthalbarsenikkobalt, sogenannten Arsenikkobaltkies oder Tesseralkies, welcher zu Skuterud in Norwegen in den Formen des Speiskobalts vorkommt, bin ich weit eher geneigt, nur für eine arsenreiche Varietät von Speiskobalt, als für eine besondere Species anzusprechen. Dahingegen sind folgende Verbindungen, durch Uebergänge in jeder Reihe verknüpft, wohl zu unterscheiden:

| Regulär | | Rhombisch |
|---|---|---|
| — | Fe As | Arseneisen oder Arsenikalkies |
| Speiskobalt | Co As | Arsenkobalt, Arsenkobalteisen oder Kobaltarsenikalkies |
| Chloanthit | Ni As | Arsennickel, Weifsnickelkies oder Nickelarsenikalkies. |

Reguläres Arseneisen ist bis jetzt nicht bekannt. Bei gehöriger Durchmusterung der Speiskobalte dürfte sich wohl noch manches als rhombischer Arsenkobalt herausstellen.

### Rothnickelkies.

Kupfernickel bricht auf den Wittichener Gängen nicht besonders häufig. An dem zur Analyse entnommenen Stücke von der Grube St. Anton im Heubach waren ganz homogene, reine, derbe Parthieen des Erzes von krystallisirtem Speiskobalt umgeben, die Untersuchung erschien daher von besonderem Interesse.

Specif. Gewicht 7,526 bei 15°.

### Analysen.

1) Angewandt 1,1066 Gr.

$\dot{Ba}\ddot{S}$ 0,0946 Gr. $\dot{Mg}^2 N \dot{H}^4 \ddot{\dot{A}}s + \dot{H}$ 1,4997 Gr. $\dddot{Bi}$ 0,0065 Gr. $\dot{Ni}$ 0,6193 Gr. $\ddot{\dot{F}}e$ 0,0107 Gr.

2) Angewandt 1,8453 Gr.

$\dddot{Bi}$ 0,0113 Gr.

Daraus geht folgende procentische Zusammensetzung hervor:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 1,18 |
| Arsen | 53,49 |
| Wismuth | 0,54 |
| Nickel | 43,86 |
| Eisen | 0,67 |
| | 99,74. |

Auch wurden Spuren von Kobalt, Kupfer und Antimon bemerkt. Kobalt ist übrigens so spärlich in diesem Kupfernickel enthalten, dafs salpetrigsaures Kali kaum sichtbare Reaction darauf giebt.

Die Formel $Ni^2As$ verlangt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| As | = | 75 — | 56,39 |
| $Ni^2$ | = | 59 — | 43,61 |
| $Ni^2As$ | = | 134 — | 100,00. |

Zweierlei erscheint in der Mengung des Rotharsennickels der Hervorhebung werth:

1. Das Vorhandenseyn von Wismuth wie im Speiskobalt. Es ist mir nicht bekannt, dafs in einem Kupfernickel schon Wismuth nachgewiesen wurde und ich bemerke besonders, dafs metallisches Wismuth nicht entdeckt werden konnte.

2. Die Abwesenheit von Kobalt ungeachtet der Umhüllung von krystallisirtem Speiskobalt. Beide gehören gewifs demselben Erzniederschlage an, in Folge localen Reichthums an Nickel trat Kupfernickelausscheidung ein, aber kobaltfrei. Aehnliche Vorkommnisse sind von Annaberg und Riechelsdorf bekannt. Rother Arsennickel ist also eine sehr constante Verbindung und deshalb ein vorzügliches Material zur Gewinnung von Nickelpräparaten.

•

Kobaltfahlerz, lichtes Rothgülden, gediegen Silber und Bleiglanz.

Dafs Kobalt in vielen Fahlerzen einen wesentlichen Gemengtheil ausmacht, ist eine von den zahlreichen wichtigen Beobachtungen, welche wir Sandberger zu verdanken haben. Alle Fahlerze von dem Alter der barytischen Gangformation der Kinzigthalgegend enthalten Kobalt, aufserdem Wismuth. Uebrigens sind auch Kobaltfahlerze von anderen Orten bekannt [1]) und es dünkt mich der Mühe werth, die analysirten hier zusammen zu stellen.

1) Vergl. Sandberger's Abhandlung im Jahrbuch für Mineralogie 1865. S. 584.

| | 1. Christophsaue bei Freudenstadt nach Hilger | 2. Kaulsdorf bei Sahlfeld nach Hilger | 3. Moschellandsberg nach Oellacher | 4. Serfaus in Tyrol nach Oellacher |
|---|---|---|---|---|
| Schwefel | 26,40 | 28,34 | 28,14 | 21,90 |
| Arsen | 6,98 | 10,19 | — | 0,31 |
| Antimon | 14,72 | 15,05 | 25,49 | 23,45 |
| Wismuth | 4,55 | 1,83 | 0,12 | 1,57 |
| Kupfer | 33,83 | 32,04 | 33,31 | 32,19 |
| Quecksilber | — | — | 1,24 | 17,32 |
| Silber | 1,37 | 0,22 | — | — |
| Blei | — | 0,43 | — | — |
| Zink | — | 3,84 | 3,72 | 0,10 |
| Eisen | 6,40 | 4,85 | 7,01 | 1,41 |
| Kobalt | 4,21 | 2,95 | 0,10 | 0,23 |
| Gangart | — | — | 0,75 | 1,39 |
| | 98,46 | 99,74 | 99,88 | 99,87. |

Auch das Fahlerz von Kahl bei Hanau und andere Fahlerze der Kupferschieferformation sind kobalthaltig. Nickel ist in obigen Analysen nicht besonders constatirt oder nur in Spuren aufgeführt. Offenbar unterblieb die Trennung von Kobalt und Nickel. Von dem Nickelgehalt des freudenstädter Erzes habe ich mich überzeugt. Auch ungarisches Quecksilberfahlerz erwies sich nach Fritsche als kobalt- und nickelhaltig. Ueberhaupt führen die Kobaltfahlerze in der Regel wohl auch Nickel.

Das Kobaltfahlerz von Freudenstadt, welches dort in einem in den Buntsandstein übergetretenen Barytgang vorkommt, ist antimonreich. Da das Antimon auf den barytischen Kobaltgängen sonst nur sporadisch und in geringer Menge angetroffen wird, so habe ich ein anderes Kobaltfahlerz von der Grube St. Jacob in Schapbach darauf geprüft und in 100 Theilen gefunden:

| | |
|---|---|
| Arsen | 18,16 |
| Antimon | 2,82. |

Vermöge der Schwerlöslichkeit fast aller Antimonverbindungen circulirt das Metall eben schwierig auf Spalten und verdankt seinen Absatz mehr Zufälligkeiten wie viele

andere Metalle. Sandberger, welcher die Oxydationsproducte des Fahlerzes von Christophsau näher untersuchte, fand in früher von Fahlerz eingenommenen Räumen hauptsächlich Antimonocker, daneben Wismuth- und Eisenocker, während die anderen Bestandtheile des Fahlerzes in Gestalt von Kupferlasur, Malachit, Eisenspath, Kupferschaum, Olivenit, Würfelerz, Kobaltblüthe und amorphem arsensaurem Eisenoxyd fortgeführt waren. Ich liefs, wie vorher Sandberger und Hilger, auf dasselbe Fahlerz kohlensaure Natron-Kalilösung unter Luftabschluſs einwirken; es wurde davon nur Arsen und kein Antimon aufgenommen. Schwefelbaryum löst allerdings von beiden, auf den dortigen Gängen scheint aber Schwefelbaryum keine Rolle gespielt zu haben.

Noch weniger Antimon enthält das lichte Rothgülden, welches unter den jüngsten Gangbildungen auf Kalk- oder Braunspath aufgewachsen angetroffen wird. Von der Grube Sophie herrührendes Material ergab bei der Untersuchung:

| | | $Ag^3\,\overset{'''}{A}s$ verlangt: |
|---|---|---|
| Schwefel | 20,16 | 19,40 |
| Arsen | 15,57 | 15,15 |
| Silber | 63,38 | 65,45 |
| Antimon | Spur | |
| | 99,11 | 100,00. |

Das gediegene Silber wurde schon bei dem Erdkobalt von St. Joseph besprochen. Jenes mit Erdkobalt verwachsene gab schwache Antimonreaction. Ein anderes ästiges, frei auf Quarz aufgewachsenes, broncefarben angelaufenes gediegen Silber vom Antongange liefs deutlich Arsen erkennen.

Endlich thue ich noch des silberhaltigen Bleiglanzes Erwähnung. Der untersuchte von der Grube Friedrich Christian in Schapbach zeigte einen Silbergehalt von 0,05 bis 0,06 Proc. und gab Reaction auf Eisen, Kupfer und Wismuth sowie eine sehr schwache auf Kobalt und Nickel. Also auch hier Kobalt, Nickel und Wismuth.

Kobaltblüthe und Pharmakolith.

Kobaltblüthe ist auf den Gängen von Wittichen ziemlich häufig. In der Regel findet sie sich erdig und traubig in Ueberzügen und Ausfüllungen, seltener in Krystallen.

Schön pfirsichblüthfarbene, bis 1 Zoll lange, Krystallbüschel, deren dünne Lamellen einzelne bräunliche, an Nickel und Eisen reichere Parthieen zeigten, gaben nachstehende Werthe bei der Analyse. Diese Kobaltblüthe rührt von der Grube St. Anton her.

| | | | Die Formel $\dot{Co}\ddot{As}+8\dot{H}$ verlangt: |
|---|---|---|---|
| Arsensäure | 38,10 | $\ddot{As}$ | 38,40 |
| Kobaltoxydul | 30,36 | | |
| Nickeloxydul | 3,71 | $\dot{Co}$ | 37,56 |
| Eisenoxydul | 3,04 | | |
| Kalk | Spur | | |
| Wasser (Verlust) | 24,79 | $\dot{H}$ | 24,04 |
| | 100,00 | | 100,00. |

Die blafsrothe erdige Kobaltblüthe von der Grube Sophie enthielt 2,17 Proc. Kalk.

Ferner habe ich den in kleinen, farblosen, glänzenden, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirten Pharmakolith der Grube Sophie der Analyse unterzogen und folgendermafsen zusammengesetzt befunden:

| | | Die Formel $\dot{Ca}^2\ddot{As}+7\dot{H}$ verlangt: |
|---|---|---|
| Arsensäure . . . . . | 49,45 | 49,15 |
| Kalk . . . . . | 24,18 | 23,93 |
| Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul, Magnesia | Spuren | |
| Wasser (Verlust) . . . . | 26,37 | 26,92 |
| | 100,00 | 100,00. |

Kupferwismutherze.

Die interessantesten Vorkommnisse der Gänge von Wittichen sind ohne Zweifel die Kupferwismuthverbindungen.

Da die Natur des sogenannten Kupferwismutherzes bislang noch nicht gehörig aufgeklärt worden ist, obgleich eine Reihe tüchtiger Chemiker und Mineralogen sich daran versuchten, so mufste diesem Gegenstande ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt und mit gröfster Behutsamkeit zu Werke gegangen werden, um unsere Kenntnisse um mehr als ein neues Bruchstück zu bereichern.

Des Kupferwismutherzes wird zuerst von Selb im Jahre 1805 Erwähnung gethan und zwar von den beiden Vorkommnissen der Gruben Neuglück [1]) im Böckelsbach und Daniel [2]) im Gallenbach bei Wittichen. Da Klaproths [3]) Analyse über 5 Proc. Verlust ergeben hatte und überhaupt als ungenügend erscheinen mufste, so stellten viel später aber fast gleichzeitig, Schenk [4]), Tobler [5]) und Schneider [6]) weitere chemische Untersuchungen mit dem Erze von Neuglück an. Dasselbe Vorkommnifs hat auch Hilger [7]( untersucht [8]).

Schenk zieht ganz richtig den beigemengten Kupferkies ab und gelangt zur Formel $\dot{Cu}^2 \dddot{Bi}$, Tobler nimmt das vorhandene Eisen mit in die Formel hinein, schreibt aber $\dot{Cu}^2 \ddot{Bi}$, da er nicht Schwefel genug für $\dddot{Bi}$ gefunden hatte. Indessen schon der scharfsichtige Berzelius [9]) und von

1) Denkschr. d. Aerzte und Naturfoscher Schwabens Bd. I, S. 419.

2) Annalen der Wetterauischen naturforsch. Gesellsch. zu Hanau Bd. I, S. 40.

3) Beiträge Bd. IV, S. 91.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 232.

5) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 207.

6) Pogg. Ann. Bd. XCIII, S. 305 und Bd. XCVII. 476.

7) Pogg. Ann. Bd. CXXV, S. 144.

8) »Bei Hilger's Analyse hatte ich die Etiquette der alten Würzburger Sammlung zu corrigiren vergessen, auch er hat das Erz von Neuglück analysirt«. (Briefliche Mittheilung des Hrn. Prof. Sandberger.) Bei einem Besuche in Würzburg habe ich mich selbst überzeugt, dafs die Stufe, wovon Hilger analysirt hat, den Charakter von Neuglück und nicht von Daniel besitzt.

9) Löthrohrbuch, 3. Aufl. 1837, wo $\dot{Cu}\,\dot{Bi}$ geschrieben wird, was nach jetziger Schreibweise $\dot{Cu}^3 \dddot{Bi}$ bedeutet.

Kobell [1]) hatten vermuthet, dafs das Kupferwismutherz auf die Formel $\dot{Cu}^3 \dddot{Bi}$ zu beziehen sey. Schneider hat nun durch Versuche nachgewiesen, dafs die Zusammensetzung des Neuglücker Erzes keine andere als $\dot{Cu}^3 \dddot{Bi}$ seyn kann, dafs demselben aber immer eine beträchtliche Menge metallisches Wismuth beigemengt ist. Auch Hilger bezieht seine Resultate [2]) auf die Formel $\dot{Cu}^8 \dddot{Bi}$. Doch fand auch er weniger Schwefel als dieser Formel entspricht, nahm aber auf metallisches Wismuth, welches, wie ich mich beim Besichtigen des Stückes, wovon er sein Material entnommen, überzeugte, auch hier nicht ganz fehlt, keine Rücksicht und machte keinen Abzug für Kupferkies. Ferner ist von ihm ohne Zweifel Wismuth zu niedrig bestimmt, da er ersteres als basisches Salz $2\ddot{Bi} + Bi\,Cl^3$ niederschlug und daraus berechnete.

Nachdem meine Arbeiten über die Kupferwismuthverbindungen von Neuglück und Daniel fast beendigt waren und letztere sich als neu herausgestellt hatte, kam mir die jüngste Arbeit von Schneider [3]), welcher wieder sehr sorgfältige Untersuchungen mit dem Kupferwismutherz angestellt hat, zu Gesicht. Derselbe theilt neue, seine früheren Angaben bestätigende Versuche über das Neuglücker Mineral mit und liefert die erste Analyse von Daniel, welche von der meinigen etwas abweicht. Das von mir untersuchte Object war indessen kein Gemenge von Kupferwismutherz, Wismuthglanz und Wismuth, wofür Schneider das seinige zu halten geneigt ist, sondern eine neue Kupferwismuthverbindung mit eingesprengtem Wismuth.

Das Kupferwismutherz von der Grube Neuglück, auch

1) Charakt. d. Min. Bd. II, S. 128.

2)

| | |
|---|---|
| Schwefel | 18,21 |
| Wismuth | 41,53 |
| Kupfer | 36,91 |
| Eisen | 3,13 |
| | 99,78. |

3) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 302.

wohl Wittichenit genannt, besitzt nach den nunmehr ziemlich zahlreichen Untersuchungen die Formel $\dot{Cu}^3 \dddot{Bi}$, dem jedoch stets eine beträchtliche Menge von Wismuthmetall beigemischt ist. Das von mir untersuchte Mineral der Grube Daniel ist wesentlich davon verschieden. Seine Mischung ist $\dot{Cu}^3 \dddot{Bi}^2$. Ich habe dasselbe zu Ehren des um die Kenntnifs der Mineralien des Schwarzwaldes hoch verdienten Klaproth mit dem Namen »Klaprothit« bezeichnet. Ein drittes, von den beiden genannten verschiedenes, arsenreiches Kupferwismutherz beobachtete Sandberger auf Klüften der Grube Neuglück. Zu einer genauen chemischen Untersuchung dieses »Arsenkupferwismutherzes« war aber bislang nicht Material genug vorhanden. Das von Schneider von der Grube Daniel untersuchte Vorkommniss ist vielleicht eine neue, vierte Verbindung.

Bevor ich mich nun zur nähern Betrachtung dieser Körper wende, habe ich noch weniges vorauszuschicken.

Metallisches Wismuth ist an dem Kupferwismutherz von Neuglück überall mit der Loupe leicht wahrnehmbar, an dem Mineral von Daniel ist es seltener und schwieriger zu beobachten. Umgekehrt ist es mit Kupferkies, welcher auf Daniel allenthalben mit dem Wismuthmineral im blättrigen Baryt auftritt, auf Neuglück aber spärlicher vorkommt. Der Kupferkies ist kaum irgendwo gänzlich zu entfernen. Dafs das Eisen nicht zur Constitution des Wismutherzes gehört, geht ferner aus den sehr verschiedenen Zahlen, welche von den verschiedenen Beobachtern dafür gefunden worden sind (0,20 bis 3,13 Proc.), hervor. $\dot{Cu}$ und $\dot{Fe}$ haben überdiefs einen verschiedenen chemischen Wirkungswerth und ich bin der Ueberzeugung, dafs weit eher $\dddot{Fe}$ im sogenannten elektronegativen Theile zusammengesetzter Metallverbindungen eine Ersatz-Stelle einzunehmen im Stande ist (also beispielsweise für $\dddot{Sb}$, $\dddot{As}$, $\dddot{Bi}$), als dafs eine Vertretung von $\dot{Cu}$ durch $\dot{Fe}$ stattfindet.

Die Trennung von Wismuth und Kupfer anlangend, so ist die Methode, ersteres als basisches Salz mit Wasser niederzuschlagen, ungenau, es wird dabei zu wenig Wismuth gefunden. Ebensowenig kann ich empfehlen, beide durch Cyankalium zu scheiden. Dagegen werden mit Hülfe des kohlensauren Ammoniaks recht gute Resultate erhalten, was auch aus der Zusammenstellung der nach dieser Methode ausgeführten Analysen von Neuglück bestätigt wird.

Ich bin bei der Analyse dieser Erze überhaupt in folgender Weise zu Werke gegangen. In einem Kolben mit langem Halse wurde das mit möglichst wenig barytischem Gangmaterial und Kupferkies behaftete Erz mit rauchender Salpetersäure, zuletzt unter Zusatz weniger Tropfen concentrirter Salzsäure bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels behandelt und wenn letzteres nicht möglich war, der abgeschiedene Schwefel durch Salzsäure und chlorsaures Kali vollständig oxydirt. Es wurde sodann auf doppelte Weise verfahren. Einmal nach Abscheidung des Baryts mit reinem kohlensauren Natron theilweise neutralisirt die meiste Säure im Wasserbade verflüchtigt, dann mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne gebracht und im Platintiegel verschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser erschöpft, welches die Schwefelsäure und etwaige Arsensäure aufnahm, die rückständigen Metalloxyde aber nach bekannten Methoden geschieden. Das andere Mal geschah die Fällung der Schwefelsäure in der salpetersauren Auflösung direkt. Um Wismuth und Kupfer zu scheiden, fälle ich die ziemlich stark verdünnte salpetersaure Auflösung beider durch ein Gemenge von Ammoniak und kohlensaurem Ammon in der Wärme, lasse eine Zeit lang stehen und absetzen, decantire die Kupferlösung ab, löse das kohlensaure Wismuthoxyd wieder in Salpetersäure, fälle zum zweiten Male und wasche anfangs mit kohlensaures Ammoniak haltigem Wasser. Es ist gut, Salzsäure in der Flüssigkeit zu vermeiden, weil sonst leicht etwas basisches Chlorwismuth mitfällt und in Folge dessen Wismuth zu hoch gefunden wird. Die ammoniakalische Kupferlösung wurde

bis zur Verflüchtigung alles Ammoniaks mit reinem Kali eingekocht, das abgeschiedene Kupferoxyd geglüht, demselben durch heifses Wasser noch ein wenig Kali entzogen, endlich gewogen. Ich fand bei mehrmaliger Prüfung kein Wismuth beim Kupfer.

Wittichenit oder Kupferwismutherz $\dot{C}u^3\,\dddot{B}i$ Schneider.

Obgleich Schneider den Nachweis geliefert hat, dafs dem Kupferwismutherz die Zusammensetzung $\dot{C}u^3\,\dddot{B}i$ zukommt, so erschien eine neue Untersuchung dieses Minerals doch sehr der Mühe werth, sei es in Anbetracht immer noch aufkommender Zweifel, sei es um diesem interessanten Fossil neue Seiten abzugewinnen.

Der Wittichenit findet sich auf der Grube Neuglück im Böckelsbach bei Wittichen im weifsen oder röthlichen, grofsblättrigen Gangbaryt und, wie Schneider anführt, auch in dem anliegenden Granit porphyrartig eingewachsen, sey es in kleinen undeutlichen, meistens tafelartigen, selten säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems oder in derben Parthieen. Die von Breithaupt beobachteten Flächen sind: $0P.\ \breve{P}\infty.\ \bar{P}\infty.\ \infty P.\ \infty\breve{P}\infty.\ \infty\bar{P}\infty.$ Er besitzt einen matten, fettartigen Metallglanz, die Farbe ist stahlgrau ins bleigraue, der Bruch muschelig, uneben, der Strich ist schwarz. Der Körper ist einem bräunlichen, seltener bunten Anlaufen ausgesetzt. Die Härte beträgt nach Sandberger 2,5. Da das Mineral so innig mit Baryt verwachsen ist und überall metallisches Wismuth eingesprengt sich findet, so ist das specifische Gewicht schwierig zu ermitteln. Hausmann fand an einer angeblich ziemlich reinen Probe 4,554, ich bei einem Versuche nach Abzug des Baryts annähernd 4,6, woraus mit Inbetrachtziehung des beigemengten Wismuths beiläufig 4,4 resultiren wird, Hilger 4,3.

Als Begleiter des Minerals sind aufzuführen: Wismuth ganz allgemein, auch in kleinen Blättchen allein im Baryt, Kupferkies spärlich, Speiskobalt selten. An einem Stücke fand ich auch ein wenig gelbe Zinkblende.

Analysen.

1) Angew. 1,4865 Gr.
$\dot{Ba}\ddot{S}$ 1,8270 Gr. $\dot{Mg}^2\,N\dot{N}^4\,\dddot{A}s + \dot{H}$ 0,0127 Gr. $\ddddot{Sb}$ 0,0031 Gr. $\dddot{F}e$ 0,0115.
2) Angew. 1,6786 Gr.
$\dddot{B}i$ 0,9570 Gr. $\dot{C}u$ 0,6538 Gr.
3) Angew. 1,3337 Gr.
$\dot{Ba}\ddot{S}$ 1,6255 Gr. $\dddot{B}i$ 0,7555 Gr. $\dot{C}u$ 0,5093 Gr.

Meine Analysen ergeben daher folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 16,77 |
| Wismuth | 50,85 |
| Antimon | 0,18 |
| Arsen | 0,33 |
| Kupfer | 30,82 |
| Eisen | 0,53 |
| | 99,48. |

Aufserdem erhielt ich deutliche Reaction auf nickelhaltiges Kobalt, Silber und Zink. Schneider hat ebenfalls etwas Kobalt beobachtet (0,36 Proc. neben 0,20 Proc. Fe in einem Falle), auch deutliche Arsenreaction erhalten und nimmt an, dafs, weil bei der Behandlung mit Salzsäure das Kobalt im Rückstande geblieben war, wohl etwas Speiskobalt beigemengt gewesen sei, welcher Ansicht ich beizustimmen nicht abgeneigt bin.

Bringe ich nun die 0,53 Fe auf Kupferkies (1,74 $\dot{C}u\,\dddot{F}e$), lasse die 0,33 Arsen, welche möglicherweise auf Speiskobalt entfallen, so wie die unwesentliche Menge Antimon hinweg und vertheile den Schwefel auf Cu und Bi als $\dot{C}u$ und $\dddot{B}i$, so bleiben 13,98 Proc. metallisches Wismuth übrig, für den Wittichenit aber ergiebt sich ein Gehalt von

| | | Auf 100 Theile berechnet: |
|---|---|---|
| Schwefel | 16,16 | 19,44 |
| Wismuth | 36,87 | 44,34 |
| Kupfer | 30,12 | 36,22 |
| | 83,15 | 100,00. |

Das dem Kupferwismutherz beigemengte Wismuthmetall ist nicht nur in gewöhnlich bunt angelaufenen Blättchen sowohl an dem Mineral als auch in der barytischen Gangart mit Leichtigkeit und ganz allgemein auch ohne Loupe wahrzunehmen, sondern auch, wie schon Schneider beobachtet hat, in kleinen glänzenden Partikelchen dem Wittichenit überall eingesprengt. Man kann es auf frischen Bruchflächen an der helleren Farbe und dem lebhaften Metallglanz von dem dunkelstahlgrauen, fettartigglänzenden Wittichenit mit Hülfe der Loupe unterscheiden. Auch schmelzen beim vorsichtigen Anblasen des Erzes mit dem Löthrohr Metallkügelchen von Wismuth aus, welche leicht isolirt werden können.

Schneider behandelte auserlesenes Neuglücker Erz unter völligem Luftabschlufs mit concentrirter Salzsäure und fand das erste Mal 15,95, neuerdings 9,14 Proc. reines körniges Wismuth im Rückstande, welches also offenbar dem Sulfomineral nicht angehörte. Ich habe bei einer Probe zwar nicht so viel Wismuth gefunden, als die Rechnung nach meinen Analysen verlangt; es leuchtet aber ein, dafs beim längeren Behandeln des Erzes mit Salzsäure selbst in der Kohlensäureatmosphäre gar leicht ein wenig Wismuth mit aufgelöst werden kann, so dafs ein so hohes Resultat wie das erste von Schneider nur in einem günstigen Falle erhalten wird, ganz abgesehen davon, dafs nur reines Material ein befriedigendes Resultat zu geben im Stande ist, die gewöhnlich vorhandene geringe Menge von Kupferkies aber schon einen Fehler hervorrufen mufs, da das aus Kupferkies mit Salzsäure gebildete $Fe^2 Cl^3$ lösend auf Wismuth unter Fe Cl Bildung einzuwirken im Stande ist. Leider fehlte es mir an einer gröfseren Menge des kostbaren Erzes, sonst würde ich versucht haben, das Wismuth durch Quecksilber auszuziehen, worauf ich übrigens für ähnliche Fälle aufmerksam mache.

Ich habe nun auch für die wenig beachteten Analysen von Schenk und Tobler, welche beide nicht auf Wismuth Rücksicht nahmen, das, wenn nicht gerade bunt ange-

laufen, sich auch der Beobachtung leicht entzieht, die Rechnung wie oben ausgeführt und sehr brauchbare Zahlen erhalten, ein Beweis, dafs beide gut gearbeitet haben.

Nach Abzug des wenigen Eisens als Kupferkies stellen sich dann die Resultate der Beobachter in 100 Theilen wie folgt dar:

| | Schenk | Tobler | Schneider 1854. | Schneider 1866. | Petersen | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Beigemengtes Wismuth | 16,14 | 21,17 | 16,06 | 9,27 | 14,39 | 15,41 |
| Schwefel | 16,31 | 15,34 | 16,27 | 17,33 | 16,64 | 16,38 |
| Wismuth | 36,57 | 33,46 | 36,14 | 38,83 | 37,96 | 36,59 |
| Kupfer | 30,98 | 30,03 | 31,53 | 34,57 | 31,01 | 31,62 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Und nach Abzug des Wismuths:

| | Schenk | Tobler | Schneider 1854. | Schneider 1866. | Petersen | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwefel | 19,45 | 19,46 | 19,42 | 19,11 | 19,44 | 19,38 |
| Wismuth | 43,62 | 42,45 | 43,05 | 42,80 | 44,34 | 43,27 |
| Kupfer | 36,83 | 38,09 | 37,53 | 38,09 | 36,22 | 37,35 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

während die Formel $\dot{Cu}^3\dddot{Bi}$ erfordert:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $S^6$ | = 96 | — | 19,47 |
| Bi | = 208 | — | 42,09 |
| $\dot{Cu}^3$ | = 189 | — | 38,34 |
| $\dot{Cu}^3\dddot{Bi}$ | = 493 | — | 100,00. |

Nach alledem mufs dem Kupferwismutherz von der Grube Neuglück bei Wittichen die chemische Zusammensetzung

$$\dot{Cu}^3\dddot{Bi}$$

zuertheilt werden.

Es erübrigt noch einige Bemerkungen in Bezug auf die Wismuthbeimischung hinzuzufügen. Die Menge des Wismuths scheint mir keine zufällige zu seyn, denn die aus den verschiedenen Analysen sey es durch den Versuch oder durch Rechnung erhaltenen Zahlen liegen nicht gar weit auseinander und im Mittel verhält sich das metallische zum geschwefelten Wismuth wie 15,41:36,59, oder wenn Schneider's letzte Bestimmung, wonach Wismuth auffallend nie-

drig, nicht mit berücksichtigt wird, gar wie 17,01 : 35,99 oder beinahe wie 1 : 2, wie $Bi : 2\dddot{B}i$.

Obgleich nun der von Werther dargestellte und als Wismuthsulfür $\ddot{B}i$ beschriebene Körper sich später, wie Schneider nachwies und Werther dann bestätigte, als Gemenge von Dreifachschwefelwismuth und Wismuth herausstellte, so hat doch Schneider[1]) selbst nachträglich Wismuthoxydul $\ddot{B}i$, Wismuthsulfür-Zinnsulfid $\ddot{B}i\ddot{S}n$ und Wismuthsulfür $\ddot{B}i + 2H$, ferner Schiff[2]) eine Verbindung $Sn Bi^2 O^6 = 2 Bi O^2 . Sn O^2$ beschrieben. Die genannten Körper halte ich zwar noch nicht für feststehend, — $\ddot{B}i\ddot{S}n$ kann $\dot{S}n\dddot{B}i$, $\ddot{B}i + 2H$, wovon die Wasserbestimmung nicht ausgeführt wurde, Wismuthoxysulfid gewesen seyn und das von Schiff beschriebene Salz aus $2\ddot{B}i + Sn$ bestanden haben — doch aber werden von Schneider und Schiff für das sogenannte schwarze Wismuthoxydul so charakteristische Eigenschaften angegeben, namentlich die Spaltbarkeit des Wismuthoxyduls in Wismuth und Wismuthoxyd durch Salzsäure, während Quecksilber kein Wismuth daraus aufnehmen soll, dafs ein Wismuthsulfür und Wismuthoxydul immerhin als sehr wahrscheinlich erscheinen. Ist das aber der Fall, so gewinnt auch für das betrachtete Wismutherz die Möglichkeit Raum, dafs vor Zeiten $3\ddot{B}i$ zu $2\dddot{B}i + Bi$ geworden, in welchem Verhältnisse gegenwärtig die Mengung stattfindet, denn die Erzmischung ist wirklich annähernd

$$2\dot{C}u^3\dddot{B}i + Bi.$$

Arsenkupferwismutherz. (Nach Sandberger.)

Dasselbe hat sich in geringer, zur quantitativen chemischen Untersuchung bislang unzureichenden Menge auf Klüften der Grube Neuglück gefunden.

1) Pogg. Ann. XCVII. 480.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX. 331.

Es sind kurzsäulenförmige, platte rhombische Krystalle $\infty P . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty$ [$\infty P = 110° 50'$ annähernd][1]) von stahlgrauer Farbe, körnigem Bruch und schwarzem Strich. Sie laufen schwarz, später blau an. Härte 3,5.

Als Bestandtheile wurden von Sandberger Schwefel, Wismuth, Kupfer und Arsen nachgewiesen.

Klaprothit $\dot{C}u^3 \dddot{B}i^2$ Petersen.

Die Kupferwismuthverbindungen von den Gruben Neuglück und Daniel sind bis jetzt für eine und dieselbe Mineralspecies angesehen worden. Allerdings kommen sie gewöhnlich nur in kleinen, oft abgebrochenen Krystallen oder derben Parthieen spärlich im Baryt eingewachsen vor und solche von der Grube Daniel ist bis jetzt nur von Schneider[2]) analysirt worden, welcher sie als am wahrscheinlichsten für ein Gemenge von Wittichenit und Wismuthglanz hielt. Wismuthglanz konnte ich nicht entdecken, dagegen fiel mir schon bei näherer Besichtigung der zerschlagenen Handstücke der Unterschied des Minerals im Habitus und in der Farbe von Wittichenit auf, welcher durch die Analyse denn auch klar gestellt wurde. Als ich in dieser Angelegenheit an Hrn. Professor Sandberger berichtet hatte, erfuhr ich von demselben, dafs auch er inzwischen die Verschiedenheit beider erkannt habe, das Mineral von Daniel jedoch für vielleicht identisch mit dem sächsischen Kupferwismuthglanz halte, was sich indessen nicht bestätigt hat. Beide sind von Farbe stahlgrau ins zinnweifse und einem gelblichen Anlaufen unterworfen, das Mineral von Daniel ist dabei auf den Bruchflächen besonders intensiv messinggelb bis ins Bräunliche und hin und wieder röthlich und indigblau wie angelassener Stahl angelaufen, wodurch es sich sehr leicht von dem Wittichenit unterscheiden läfst. Der Gehalt an Kupfer und Wismuth der Erze von Tannenbaum

1) Früher schon von Sandberger für Kupferwismutherz mitgetheilt, worauf sich die Messung aber nun nicht mehr bezieht.

2) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 309.

und Daniel sind übrigens bedeutend verschieden und es konnte, abgesehen von dem spärlichen und seltenen Kupferindiganlaufe, welcher materiell gar nicht ins Gewicht fällt, mit Klaprothit vergesellschaftet nur Kupferkies und ein wenig Wismuth entdeckt werden. Dazu wurde der > Winkel des rhombischen Prismas $\infty P$ am Kupferwismuthglanz von Weisbach zu 102° 40', an diesem von Sandberger in meiner Gegenwart zu annähernd 107° gefunden. Dafs die Verschiedenheit der beiden Bismuthide Wittichenit und Klaprothit nicht früher constatirt wurde, wundert mich um so mehr, als schon Selb in der ersten Mittheilung über das Erz von der Grube Daniel im Jahre 1809 bemerkt, dafs es sich im äufseren Ansehen wesentlich von dem Neuglücker unterscheide.

Der Klaprothit hat sich auf der Grube Daniel im Gallenbach bei Wittichen im weifsen, blättrigen Schwerspath, welcher dünne Gänge in dem ziemlich zersetzen Granit bildet, porphyrartig eingewachsen gefunden, sey es in einzelnen und verwachsenen, gewöhnlich langsäulenförmigen oder nadelförmigen, lebhaft metallglänzenden Krystallen oder in derben Parthieen, überall aber in geringer Menge. Das rhombische Prisma $\infty P$ von beiläufig 107° ist durch das breite makrodiagonale Flächenpaar $\infty \bar{P} \infty$ abgestumpft. Einmal beobachtete ich auch ein makrodiagonales Doma $\bar{P} \infty$, gewöhnlich sind die Spitzen der Krystalle aber abgebrochen. Die nadelförmigen Krystalle sind häufig parallel zusammengewachsen, wodurch charakteristische vertikale Furchungen entstehen. Die Verwachsung der Zwillinge findet nach $\infty P$ statt. Eine ausgezeichnete, glänzende, ebene Spaltbarkeit nach der makrodiagonalen Vertikalen ist sehr bemerkenswerth, sie fehlt dem Wittichenit, wird aber auch am Kupferwismuthglanz [1]) wahrgenommen.

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVIII, S. 435.

2) Am Kupferwismuthglanz von Tannenbaum bei Schwarzenberg in Sachsen beobachtete Weisbach: $\infty P$ (von 102° 40'). $\infty \bar{P} \infty$. $\infty \breve{P} \frac{3}{2}$. $\infty \breve{P} 2$.

Die Farbe der Krystalle ist stahlgrau in zinnweifs mit gelblichem Stich (Unterschied von Wittichenit). Sie sind dem Anlaufen sehr unterworfen, zunächst messinggelb, später bunt von roth bis lebhaft indigblau. Der Bruch ist körnig, auch wohl strahlig, der Strich schwarz, die Härte beträgt 2,5. Das specifische Gewicht konnte wegen der innigen Verwachsung mit Baryt nur annähernd ermittelt werden. Ich schätze es auf ungefähr 4,6. Klaprothit ist in Salzsäure, wenn auch etwas langsamer wie Wittichenit, vollständig löslich.

Die regelmäfsigen Begleiter des Klaprothits sind Kupferkies und gediegen Wismuth, ersterer derb und in Krystallen allenthalben sichtbar, letzteres, an dem Wittichenit mit der Loupe und selbst mit bloſsem Auge leicht und in Menge zu bemerken, ist hier weit seltener und schwieriger zu beobachten, welche Schwierigkeit der Beobachtung durch den reichlichen Kupferkies und das öftere Angelaufenseyn der Krystalle nur vermehrt wird. Schneider hat die Anwesenheit des Wismuths in dem von ihm untersuchten Mineral von Daniel experimentell dargethan und Prof. G. Rose sich durch eigene Anschauung davon überzeugt. Er fand 3,68 Proc. gediegen Wismuth. Da der Kupferkies aber auch den von Schneider zur Analyse entnommenen Proben nicht völlig entzogen werden konnte, so ist seine Bestimmung des Wismuthmetalles aus demselben Grunde, wie bei dem Wittichenit besprochen wurde, wohl etwas zu niedrig ausgefallen. In Bezug auf das Wismuth sagt noch Selb (l. c.): »Ehedem brach auf dem Gange Gediegen-Wismuth in derben Massen ein.«

Meine analytischen Ermittelungen mit krystallisirtem Material sind folgende:

$\bar{P}\infty$. $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$. Spaltbarkeit nach $\infty\bar{P}\infty$ sehr deutlich, auch nach 0P, weniger deutlich nach einem anderen Prisma, wahrscheinlich $\infty\breve{P}2$.

Weisbach bestimmte das specifische Gewicht zu 5,18, die Härte zu 2,5. Die in Naumann's Mineralogie übergegangene Angabe des spec. Gewichtes von 6,1 bis 6,2 nach Kirwan bezieht sich auf Wismuthglanz von Altenberg.

University of MICHIGAN

Analysen.

1) Angew. 0,8453 Gr.

$\dot{Ba}\dddot{S}$ 1,1807 Gr. $\dddot{Bi}$ 0,5062 Gr. $\dot{Cu}$ 0,2540 Gr. $\dddot{Fe}$ 0,0201 Gr.

2) Angew. 0,6786 Gr.

$\dot{Ba}\dddot{S}$ 0,9245 Gr. $\dddot{Bi}$ 0,4136 Gr. $\dot{Cu}O$ 2032 Gr. $\dddot{Fe}$ 0,0170 Gr.

3) Angew. 0,6870 Gr.

$\dot{Ba}\dddot{S}$ 0,9114 Gr. $\dddot{Bi}$ 0,4088 Gr. $\dot{Cu}$ 0,2076 Gr. $\dddot{Fe}$ 0,0165 Gr.

Aus vorstehenden drei Analysen, welche im Ganzen gut mit einander übereinstimmen und worin kleine Schwankungen im Schwefelgehalt der wechselnden Menge des beigemischten Wismuths zugeschrieben werden dürften, ergiebt sich folgende Mischung des untersuchten Erzes:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 18,66 |
| Wismuth | 53,87 |
| Kupfer | 23,96 |
| Eisen | 1,70 |
| | 98,19. |

Dazu wurden noch Spuren von Antimon, Silber und Blei, sowie einmal von Arsen und Zink beobachtet. Der dem Erze anhaftende Schwerspath wurde im geglühten Zustande in Abzug gebracht. Derselbe enthält immer etwas Wasser, durchschnittlich 0,20 Proc., und Spuren von schwefelsaurem Kalk, welche aber nicht bestimmbar waren. Zuweilen wird auch da, wo die Krystalle mit dem Baryt verbunden sind, ein wenig gelblicher Bismutit bemerkt. Die aufgeführten Gegenstände participiren an dem in der Zusammenstellung erhaltenen Verluste.

Die 1,70 Fe entsprechen 5,55 Kupferkies. Vertheilt man den übrigen Schwefel auf $\dot{Cu}$ und Bi als $\dot{Cu}$ und $\dddot{Bi}$, so bleiben 5,73 Wismuth unverbunden und für den Klaprothit:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 16,72 |
| Wismuth | 48,14 |
| Kupfer | 22,05 |
| | 86,91. |

Auf 100 Theile berechnet wird daraus:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 19,24 |
| Wismuth | 55,39 |
| Kupfer | 25,37 |
| | 100,00. |

Wogegen die Formel $\dot{Cu}^3\dddot{Bi}^2$ erfordert:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $S^9$ | = 144 | — | 19,22 |
| $Bi^2$ | = 416 | — | 55,54 |
| $Cu^3$ | = 189 | — | 25,24 |
| $\dot{Cu}^3\dddot{Bi}^2$ | = 749 | — | 100,00. |

Eine bessere Uebereinstimmung kann gar nicht gewünscht werden Wie der Wittichenit unter den Antimonmineralien dem Bournonit $\left.\begin{matrix}\dot{Pb}^2\\ \dot{Cu}\end{matrix}\right\}\dddot{Sb}$ entspricht, so der Klaprothit dem Jamesonit $\dot{Pb}^3\dddot{Sb}^2$, welche Beziehung sich auch in den Krystallformen documentirt.

Das Vorkommen von Klaprothit beschränkt sich nicht auf die Grube Daniel bei Wittichen. Nach Sandberger's Beobachtungen sind die Wismuthmineralien, welche sich an den Schottenhöfen bei Zell am Harmersbach, auf der Grube Clara in der Hinterrankach, zu Königswarth bei Schwarzenberg und zu Christophsau bei Freudenstadt zusammen mit Kobaltfahlerz gefunden haben, mit dem Mineral von Daniel identisch. Ich habe keine Gelegenheit gehabt, die genannten Vorkommnisse näher zu untersuchen.

---

Schneider[1]) erhielt im Mittel zweier Analysen folgende Werthe für die Zusammensetzung des von ihm untersuchten Erzes der Grube Daniel:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 18,69 |
| Wismuth | 51,40 |
| Kupfer | 28,82 |
| Eisen | 0,91 |
| | 99,82. |

1) Pogg. Ann. CXXVII, S. 309.

Das von Schneider analysirte Material von Daniel, welches demselben von Hrn. G. Rose mitgetheilt wurde, scheint mir nun, in so weit ich mir, ohne dasselbe gesehen zu haben, ein Urtheil erlauben darf, nicht identisch mit dem meinigen gewesen zu seyn. Es war im schwach röthlich gefärbten Baryt eingewachsen, das meinige im weifsen bis farblosen, durchsichtigen. Weiter sagt Schneider wörtlich:

»Dasselbe macht äufserlich nicht den Eindruck einer homogenen Substanz: an einigen Stellen derb, feinkörnig und schwach glänzend, zeigt es an anderen Stellen deutlich krystallinisches Gefüge und starken Metallglanz; bisweilen werden beim Zerschlagen des Schwerspaths kleine prismatische Krystallfragmente blofsgelegt, die durch Längsstreifung, hellgraue Farbe und sehr lebhaften Glanz an den Habitus des Wismuthglanzes erinnern.«

Ich für meinen Theil habe Wismuthglanz nicht beobachten können, dagegen krystallisirtes, gröfstentheils säulenförmiges Material untersucht, was ich bei Schneider nicht bemerkt finde. Schneider's Analysen weichen allerdings im Wismuth- und Kupfergehalt etwas von einander ab. Nehme ich aber, und mit allem Rechte, seine Mittelzahlen wie die meinigen, bringe jedoch das Eisen als Kupferkies in Abzug, den ich an den Stücken von Daniel überall fand und nie ganz entfernen konnte, den Schneider auch selbst erwähnt (2,97 Proc. $\dot{C}u\dddot{F}e$) und vertheile den Schwefel wieder auf Cu und Bi, so bleiben 5,51 Proc. Wismuth unverbunden und es erübrigen

| | | In 100 Theilen | $\dot{C}u^3\dddot{B}i$ verlangt |
|---|---|---|---|
| Schwefel | 17,65 | 19,32 | 19,32 |
| Wismuth | 45,89 | 50,24 | 50,27 |
| Kupfer | 27,80 | 30,44 | 30,41 |
| | 91,34 | 100,00 | 100,00. |

Die Möglichkeit der Formel $\dot{C}u^3\dddot{B}i$ räumt Schneider (l. c. S. 315) selbst ein, giebt aber einem Gemenge von Wittichenit und Wismuthglanz den Vorzug. Wie gesagt,

ich kann nicht aus eigener Anschauung urtheilen, halte aber nach Darlegung der Unterschiede von Wittichenit und Klaprothit und unter Berücksichtigung des von Schneider Mitgetheilten für wahrscheinlich, dafs ein viertes, resp. fünftes Kupferwismuthmineral $\dot{Cu}^2\dddot{Bi}$ besteht.

Die Existenz von $\dot{Cu}^2\dddot{Bi}$ mufs vorläufig dahingestellt bleiben. Da der Klaprothit zur Austretung von Schwefelwismuth geneigt ist, — Sandberger beobachtete mehrfach Pseudomorphosen von Kupferkies nach Klaprothit — so könnte darin die Differenz der Analysen von Schneider und mir gelegen seyn, obgleich wir offenbar auch verschiedenartiges Material untersucht haben, wie ich früher hervorhob.

Hoffentlich wird man diesen interessanten Körpern nunmehr noch eifriger nachforschen, als bisher und dieselben bei reichlich angesammeltem Material auch leichter von einander zu unterscheiden im Stande seyn.

Ein schönes Analogon der Kinzigthaler Bismuthide bietet sich in den drei einander ebenfalls so ähnlichen und ebenfalls rhombischen, zusammen vorkommenden Arseniden des Binnenthales im Wallis [1]) dar, welche ich, abgesehen von dem, in der Mischung noch nicht gehörig festgestellten regulären Dufrénoysit neben einander zu stellen nicht versäumen will.

| Bismuthide | | Arsenide | |
|---|---|---|---|
| Kupferwismuthglanz | $\dot{Cu}\dddot{Bi}$ | Arsenomelan | $\dot{Pb}\dddot{As}$ |
| Muthmafsliches Kupferwismutherz von Daniel nach Schneider | $\dot{Cu}^2\dddot{Bi}$ (?) | Skleroklas | $\dot{Pb}^2\dddot{As}$ |
| Wittichenit | $\dot{Cu}^3\dddot{Bi}$ | | |
| Klaprothit | $\dot{Cu}^3\dddot{Bi}^2$ | Binnit | $\dot{Pb}^3\dddot{As}^2$. |

Wie im Binnenthal die Arsenide kommen vielleicht auch zu Wittichen mehrere Bismuthide nebeneinander vor.

Ich gebe endlich noch eine Uebersicht der bis jetzt bekannten Sulfobismuthide wie folgt:

1) Vergl. hierüber meine Mittheilungen im VII. Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde S. 129.

| | | |
|---|---|---|
| Wismuthglanz (Bismutin) | $\dddot{Bi}$ | Rhombisch |
| Nickelwismuthglanz (Saynit), Sayn in Westphalen | $\dot{R}\left\{\begin{matrix}\dddot{Bi}\\ \dddot{Ni}\end{matrix}\right.$ (?) | Regulär |
| Kupferwismuthglanz (Tannenit, Emplectit), Tannenbaum in Sachsen, Copiapo in Chili [1]) | $\dot{Cu}\,\dddot{Bi}$ | Rhombisch |
| Kupferwismutherz von Daniel bei Wittichen in Baden von Schneider untersucht, muthmafslich | $\dot{Cu}^2\dddot{Bi}$ (?) | Rhombisch (?) |
| Kupferwismutherz (Wittichenit) Neuglück, Wittichen in Baden | $\dot{Cu}^3\dddot{Bi}$ | Rhombisch |
| Klaprothit, Daniel, Wittichen in Baden | $\dot{Cu}^3\dddot{Bi}^2$ | Rhombisch |
| Arsenkupferwismutherz, Neuglück, Wittichen in Baden | (?) | Rhombisch |
| Nadelerz (Patrinit, Belonit), Beresow in Sibirien | $\left.\begin{matrix}\dot{Pb}^2\\ \dot{Cu}\end{matrix}\right\}\dddot{Bi}$ | Rhombisch |
| Chiviatit, Chiviato in Peru | $\dot{Pb}^2\dddot{Bi}^3$ | Rhombisch (?) |
| Kobellit, Hvena in Schweden | $2\dot{Pb}^3\dddot{Sb}+3\dot{Pb}^3\dddot{Bi}$ | Rhombisch (?) |

1) Das auf den Gruben von Cerro Blanco bei Copiapo in Chili mit Kupferkies vorkommende Erz enthält nach Domeyko (*Ann. d. mines* 6. *ser. V.* 453):

| | |
|---|---|
| Schwefel | 22,4 |
| Wismuth | 52,7 |
| Kupfer | 20,6 |
| Eisen | 4,1 |
| | 99,8. |

Zieht man die 4,1 Fe als Kupferkies ab und bringt auf 100, so erhält man:

| | Copiapo | Tannenbaum | $\dot{Cu}\,\dddot{Bi}$ verlangt: |
|---|---|---|---|
| Schwefel | 20,49 | 18,83 | 19,11 |
| Wismuth | 61,00 | 62,16 | 62,09 |
| Kupfer | 18,51 | 18,72 | 18,80 |
| | 100,00 | 99,71 | 100,00. |

Das zu Schapbach in Baden vorgekommene sogenannte Wismuthsilbererz ist nach Sandberger[1]) ein Gemenge von hochsilberhaltigem Bleiglanz und Wismuthglanz.

### Schlufsbetrachtung.

Uebersieht man die Erzvorkommnisse der barytischen Gangbildungen der Umgebung von Wittichen, so ist man überrascht, überall wieder auf dieselben Metalle zu stofsen, wenn auch in verschiedenen quantitativen Verhältnissen. Es erübrigt mir daher noch nach Darlegung der Détailuntersuchungen die Hauptbildungen und deren Beziehungen zu einander kurz zusammenzufassen.

1. Auf den Baryt zurückgehend, so erklärt sich dessen Entstehug wohl am einfachsten dadurch, dafs die in dem frischen Granit nachweislich enthaltenen schwefelsauren Salze mit dem Barytcarbonat, welches der zersetzte Feldspath lieferte, schwefelsauren Baryt abgaben, der nicht weiter geführt werden konnte, vielmehr auf den Spalten zurückblieb und in erster Linie die Matrix der sich niederschlagenden Metallverbindungen wurde. Dafs eine Bildung des Baryts aus Schwefelbaryum nicht stattgefunden hat, schliefst Sandberger aus zwei Thatsachen; einmal nämlich sind die Bildungen von auf Quarz aufgewachsenem Silber älter als die barytische Gangausfüllung, tragen aber nirgends Anzeichen hepatischer Einwirkung, andererseits enthält der rothe Baryt nirgends Eisenkies, wohl aber Eisenoxyd und Eisenglimmer.

2. Wenn Lösungen metallischer Salze auf Spalten circuliren, so werden sich die einzelnen Verbindungen daraus allerdings den Umständen gemäfs mehr oder weniger isolirt absetzen, doch aber auch gemeinsame Anhaltspunkte darbieten. So sind hier Bleiglanz, Kupferkies und Eisenoxyd vorzugsweise ausgebildet, wenn die Gänge im quarzreichen Gneise auftreten, dessen Kieselsäure den Baryt theilweise verdrängte und gleichzeitig den Blei- und Kupferniederschlag beförderte, aus dessen eisenreichem Glimmer aber

1) Geologische Beschreibung der Renchbäder S. 43.

Eisenoxyd ausgelaugt wurde und zum Absatz gelangte. Kobaltfahlerz und Speiskobalt gehören mit wenigen Ausnahmen dem Terrain des Granits an. Aber wie die Gänge mit Kobaltfahlerz, welche sich gewöhnlich im frischeren Granit finden, beim Uebertritt in den zersetzten Granit mehrfach Speiskobalt und Silber führend werden, so sind sie auch von den Kupfer- und Bleigängen nicht scharf zu trennen. Wismuth ist sehr allgemein verbreitet, als Kupferwismutherz, Klaprothit, gediegen Wismuth, ferner nicht nur im Kobaltfahlerz, sondern auch im Speiskobalt und Kupfernickel vorhanden. Das Kobaltfahlerz enthält neben Kobalt noch Nickel. Auch der Bleiglanz führt nicht nur Silber, Kupfer und Eisen, sondern auch Wismuth, Kobalt und Nickel.

3. Von den metallischen Bestandtheilen der Erze sind nur einige in benachbarten Gesteinen, nicht im unmittelbaren Nebengestein nachgewiesen worden. Abgesehen von Magnetkies, Eisen- und Kupferkies ist am bemerkenswerthesten die Auffindung des Arsens in den Hornblendeschiefern durch Sandberger. Auch sind einzelne Gneisbänke des Reviers ebenfalls mit Erzen imprägnirt.

4. Der Gehalt an Arsen, Kobalt und Nickel auf allen Gängen — welche drei sich am gewöhnlichsten als Speiskobalt oder dessen Analoga concentriren — deutet auf eine gemeinsame Quelle der Erze, welche lokalen Verhältnissen gemäfs eine verschiedene Ausbildung erhalten haben.

Kobalt und Nickel finden sich auf allen Gängen der Ostseite des Kniebisstockes im Kobaltfahlerz und im Bleiglanz. Sie sind auf den Gängen von Wittichen nur in concentrirterer Form vorhanden und wahrscheinlich neben Arsen durch alkalische Flüssigkeiten aus dem Kobaltfahlerz [1])

1) Die Bildung von Speiskobalt ist übrigens jedenfalls nur unbedeutend jünger wie die des Fahlerzes, beide entfallen auf dieselbe Zeitperiode. Nach Andeutungen in Breithaupt's Paragenesis liegt auf den Kobaltgängen zu Sahlfeld in Thüringen Kobaltfahlerz als ältestes Glied zuunterst, dann folgt eine Schicht Baryt und weiter Kupfernickel und Speiskobalt. In diesem Falle sind aber beide Bildungen durch einen gröfseren Zeitabschnitt von einander getrennt.

ausgelaugt worden. Der Gehalt des Bleiglanzes an Kobalt und Nickel ist bis jetzt nur sehr gering befunden worden.

5. Das Nickel der Gänge von Wittichen wurde früher gar nicht beachtet. Um solches, wie auch Wismuth zu gewinnen, dürften mehrere der verlassenen Gruben eines erneuten Betriebes werth erscheinen, ganz besonders die Gruben Daniel und Neuglück, auf welchen ein Hinabsetzen der Erze in grofse Tiefe bekannt ist (auf Neuglück bis 120 Lachter).

6. Endlich resumire ich in Bezug auf die Reihenfolge der Gangmineralien die Ansichten Sandbergers. Auf mehreren, aber nicht auf allen Gängen sind drei Formationen entwickelt:

*a.* Die älteste besteht aus gediegen Silber, welches von Silberglanz, Polybasit, Quarz und Eisenspath begleitet wird. Sie entspricht annähernd der edlen Quarzformation Sachsens.

*b.* Die zweite, nur im pinitoïdreichen Granit als typische Kobaltnickelformation entwickelt, führt Kobaltfahlerz, nickelhaltigen Speiskobalt, Bleiglanz, Kupferkies, Kupferwismutherz, Klaprothit, gediegen Wismuth, welche alle im Baryt eingewachsen sind. Sie ist ganz übereinstimmend mit der barytischen und quarzigen Kobalt-Nickelformation des sächsischen Erzgebirges.

*c.* Die dritte Gangformation besteht aus Kalkspath, Braunspath, Eisenspath, wenig Kupferkies und lichtem Rothgülden und entspricht der Formation der edlen Geschicke des Erzgebirges in Sachsen.

Nur auf einzelnen Gängen (Sophie, Daniel, St. Anton, St. Joseph und Dreikönigstern in der Reinerzau) ist die erste oder dritte Formation neben der zweiten abgelagert, daher die bedeutenden Schwankungen im Silberreichthum der Wittichener Gänge. Die barytische Gangformation ist für Wittichen die typische und bei weitem vorwiegend zur Ausbildung gelangt.

Frankfurt a. M., Februar 1868.

## IV. *Akustische Versuche, die kleinsten Transversalwellen der Flüssigkeiten betreffend; von Dr. Ludwig Matthiefsen in Husum.*

(Aus den Mittheilungen des Vereins für Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Schleswig-Holstein, vom Hrn. Verf. übersandt.)

Unter Transversal- oder Querschwingungen der Flüssigkeiten versteht man diejenigen Wellenbewegungen, bei welchen die Theilchen entweder senkrecht gegen die Fortpflanzungsrichtung schwingen oder um eine Gleichgewichtslage in einer jener Richtung parallelen Ebene oscilliren, bald senkrecht, bald parallel in kreisförmigen Bahnen oder in offenen Bogen. Die erste Art der Bewegung findet bei den fortschreitenden, letztere nur bei stehenden Wellen statt (Fig. 2 Taf. I).

Sind die Schwingungen der letzteren Art von sehr kurzer Dauer, so können sie sich auch zur Tonbildung eignen und umgekehrt durch Tonbewegungen anderer Körper in den Flüssigkeiten erzeugt werden. Auf Erscheinungen dieser Art sind die folgenden Untersuchungen vorzugsweise gerichtet. Eine andere Art von Bewegung der kleinsten Flüssigkeitstheilchen sind die Longitudinal- oder Längsschwingungen. Bei diesen schwingen dieselben in einer der Fortpflanzungsrichtung hin und zurück, wodurch successive eine Compression und Expansion entsteht. Da die festen und flüssigen Körper in sehr geringem Grade compressibel sind, so sind gewöhnlich auch nur die Transversalwellen für's Auge wahrnehmbar.

Die Longitudinalschwingungen an festen Körpern sind zuerst von Chladni 1796, an Flüssigkeiten von Cagniard la Tour 1834 nachgewiesen worden.

Während alle drei Aggregatzustände sich vermöge ihrer specifischen Elasticität zu Longitudinalschwingungen eignen, werden Transversaltöne ausschliefslich nur an solchen Körpern hervorgebracht, welche entweder eine natürliche Steifheit besitzen, wie Stäbe, Platten usw., oder an solchen, bei

denen sich die Steifheit durch eine künstliche Spannung ersetzen läfst, wie Saiten und Häute. Diese Spannung ist den Flüssigkeiten nur in sehr geringem Grade durch Cohäsion, Adhäsion und Schwerkraft eigen, den Gasen durchaus gar nicht. Diese Körper sind deshalb scheinbar gar nicht geeignet, durch Transversalschwingungen Töne hervorzubringen. Die Transversalschwingungen tönender Flüssigkeiten blieben deshalb bisher fast unbeachtet, wenigstens ist das mathematische Gesetz derselben noch ganz unbekannt geblieben. Ich bin deshalb bemüht gewesen, die Existenz solcher Tonbewegungen nachzuweisen und denselben einen mathematischen Ausdruck zu geben. Obgleich noch viele experimentale Untersuchungen zur Verificirung derselben erforderlich, namentlich auf verschiedene Flüssigkeiten und verschiedene Temperaturen derselben auszudehnen sind, will ich doch meine Beobachtungen mittheilen in der Absicht, Andere zu weiteren Untersuchungen des Gegenstandes anzuregen.

Chladni entdeckte auch 1787 die nach ihm benannten Klangfiguren, welche Sand auf tönenden Tafeln annimmt.

Vierzig Jahre später legte Savart der Paris. Acad. eine Abhandlung vor über gewisse andere die Chladni'schen begleitenden »Ergänzungsfiguren«, indem er eine secundäre (partielle) Theilungsart der Tafeln entdeckt zu haben glaubte. Sie erscheinen, wenn man Lycopodium auf die Platte streut, hauptsächlich an den Stellen der gröfsten Deviation in Form von aufwallenden Häufchen. Diese Ansicht wurde im Jahre 1831 von Faraday bekämpft in einer längeren Abhandlung der *Phil. Trans.* (übersetzt in Pogg. Annalen Bd. XXVI, S. 193), indem derselbe an einer Reihe von Versuchen nachwies, dafs die über der Platte in Strömung begriffene Luft diese Erscheinungen verursachte, welche in luftleeren Räumen gänzlich aufhörten. Zugleich untersuchte Faraday eine dritte Art von Formen und Zuständen, welche Flüssigkeiten auf vibrirenden Tafeln annehmen, und die er mit dem Namen »Kräuselungen« bezeichnete. Die wichtigsten Resultate seiner Abhandlung sind folgende:

1) Begiefst man eine Tafel von beliebiger Form und Gröfse mit einer Flüssigkeit, so zeigt sich an den Stellen der stärksten Vibrationen eine niedliche Kräuselung, welche bei denselben Tönen einen fast constanten Grad der Feinheit besitzt und gewöhnlich rechtwinklig angeordnet ist in Linien, welche mit den Rändern einen Winkel von 45° bilden, der bei stärkeren Schwingungen nach Faraday's Ansicht in einen Winkel von 90° überspringt (Fig. 3 Taf. I).
2) Die gröfseren Tonmuster konnte F. noch auf Wasser von 8 bis 12 Zoll Tiefe erregen. Vorzüglich eignete sich Dinte zu diesen Versuchen, wenn er die Glastafel von unten her beleuchtete. Auch an Quecksilber beobachtete er dieselben Erscheinungen, bemerkte jedoch in der Feinheit der Kräuselung keinen Unterschied.
3) F. bemerkte, dafs die Breite der Wellen von der Tiefe der Flüssigkeit abhängig sey und mit ihr auf das Anderthalbfache gesteigert werden könne.
4) Die Ansicht, welche F. sich von dem Bestande der »Häufchen« bildet, ist folgende: Es giebt zwei Systeme von Häufchen und Wellen, von denen jedes erst im Verlaufe zweier ganzer Schwingungen wieder erscheint (Fig. 4 Taf. I). Also ist eigentlich die Wellenbreite die doppelte von der scheinbaren und die Schwingungsdauer derselben die Hälfte von der der Tafel. Durch die Schnelligkeit ihrer Wiederkehr erscheinen sie permanent oder gleichzeitig zu seyn, obgleich jedes Häufchen und jede Welle im Verlaufe einer ganzen Schwingung entsteht und zerstört wird. Bei kürzerer Schwingungsdauer können die Theilchen nur einen kürzeren Weg durchlaufen. Deshalb rufen höhere Töne feinere Kräuselungen, d. h. durchkreuzende Wellen oder Häufchen hervor.

Soweit Faraday. Wir vermissen leider

1) eine vollständige Erklärung des Phänomens bezüglich der gröberen und feineren Kräuselungen bei verschie-

dener Oscillationsdauer und eine Beziehung dieser kleinsten Wellen zu den oscillatorischen Wasserwellen überhaupt;

2) Messungen über das Verhältnifs der Wellenbreite zur Schwingungsdauer, also über das Gesetz ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

3) die Abhängigkeit der Richtung der Wellen von der Form der Platten.

Ich habe nach dieser Richtung hin diese zierlichen Erscheinungen weiter untersucht und eine Reihe ziemlich mühevoller, oft vergeblicher Versuche und Messungen angestellt.

Da diese Erscheinungen ungemein fein und flüchtig sind, so kam es mir vor Allem darauf an, dieselben zu fixiren. Dies gelang am besten mit Kreideschlempe oder Weizenmehl. Diese Pulver, fein den Flüssigkeiten beigemengt, nehmen die Form der Kräuselungen dauernd an. Getrocknet geben diese Figuren vollkommen deutliche Muster, an denen die Messungen bis zu den mikroskopischen herab mit der Lupe vorgenommen werden konnten. Bezüglich der Sätze von Faraday erlaube ich mir nun Folgendes zu bemerken.

ad 1. Die beiden Lagen der Wellenlinien gegen den Rand der Platten rühren nach genauen Untersuchungen der Muster nicht her von einer Drehung des Wellensystems, sondern von einer Theilung, wie aus Fig. 5 Taf. I ersichtlich ist. Es bilden sich nämlich zwei Systeme stehender Wellen, von denen das eine senkrecht, das andere parallel zum Rande der Tafel steht. Sind beide gleich intensiv, so entsteht ein Muster von Häufchen, die in Linien liegen, welche einen Winkel von 45° mit dem Rande bilden. Lücken im Rande der Platten stören diese Richtung nicht wesentlich, wie auch Faraday bemerkt. Ich werde weiter unten zeigen, dafs es nicht der Rand, sondern die beiden Hauptnormalschnitte der gekrümmten Tafel sind, welche die Richtung der Wellen einzig und allein bestimmen.

ad 2. Hier giebt Faraday nicht an, ob die Linien hell oder dunkel erscheinen. Sind die Zwischenräume, welche

abgerundete Quadrate sind, hell, so sind die Linien offenbar die Stelllen der Anhäufungen. Ich hatte nicht die Zeit, die Versuche mit Dinte anzustellen. Faraday ist offenbar der Ansicht, dafs die runden Zwischenräume die Stellen stärkster Anhäufungen sind. Bei meinen Versuchen mit Kreideschlempe lagerte sich diese nicht in Häufchen an, sondern in sich quadratisch durchschneidenden Linien. Ich halte diese Linien und nicht die Zwischenräume für den Ort der Wellenberge, wage indefs noch nicht, darüber endgültig abzuurtheilen; also entweder ist der Mechanismus wie Fig. 6$^{a}$ oder 6$^{b}$ Taf. I.

ad 3. Einen so grofsen Unterschied in der Wellenbreite, wie Faraday ihn angiebt, habe ich nicht gefunden, wie aus der unten stehenden Tabelle ersichtlich ist. Man vergleiche $c$ und $dis$, $\bar{c}$ und $\overline{cis}$.

Was nun die Ursache des Phänomens, sowie die Abhängigkeit der Richtung der Wellen von der Form der Platten und der Klangfiguren anbetrifft, so scheinen aus den Beobachtungen folgende Sätze hervorzugehen:

1. Die Kräuselungen sind nichts anders als Transversalschwingungen der Flüssigkeit, welche die Schwingungen der Platte begleiten und ihnen isochron sind. Sie können also durch jede beliebige andere Ursache hervorgerufen werden, wenn die Anstöfse nur regelmäfsig und rasch genug aufeinander folgen.

*Bemerkung.* Ich versuchte deshalb auf der Oberfläche tiefer Gefäfse mittelst zweier an den Enden der Zinken einer Stimmgabel befindlichen Nadeln zwei Wellensysteme zu erzeugen, wodurch stehende Wellen zwischen den Nadelspitzen entstanden, die den auf einer Platte von derselben Schwingungsdauer erzeugten Wellen an Breite fast genau gleich kommen. Diefs steht freilich mit dem Satz 3 von Faraday in Widerspruch. Ich kann die Wahrheit aber nicht anders machen, als sie ist. Der gröfste Unterschied betrug beispielsweise für $\bar{a}$ 5,5 bis 6,2 auf 1$^{cm}$. Diefs können indefs auch Fehler in der Beobachtung seyn, da bei den Versuchen mit der Stimmgabel eine Fixirung der

Tonmuster nicht möglich war und die Messungen auf möglichst genauer Abschätzung beruhen. Um deshalb die Beobachtungen von jeder individuellen Auffassung zu befreien, ersuchte ich den Herrn Schlichting, Assistenten des physicalischen Instituts in Kiel, ebenfalls Versuche mit Stimmgabeln anzustellen, ohne ihn von meinen Messungen vorher in Kenntnifs zu setzen. Beispielsweise ist

mit Stimmgabel: $\overline{c}$ (256$^s$) Wellenbreite 2,18$^{mm}$ (Schlichting)
mit Guttapercha-Streifen: $\overline{cis}$ (277$^s$) Wellenbr. 2,22$^{mm}$ (mihi).

2. Die Wellensysteme sind dreierlei Art: entweder sind es zwei Systeme paralleler Wellen, welche sich rechtwinklig durchkreuzen, oder es ist blofs eins dieser beiden Systeme sichtbar, oder aber es bilden sich Kreiswellensysteme von oft beträchtlicher Ausdehnung sich den andern accommodirend und zwar hauptsächlich dann, wann sich kleine feste Körperchen in der Flüssigkeit befinden, welche ein Vibrationscentrum bilden. Die einfachen gradlinigen Systeme bilden sich am häufigsten in der Mitte und am Rande der Tafeln, jedoch sind beide Arten stets rechtwinklig gegen einander gestellt. In allen drei Fällen aber ist die Wellenbreite bei denselben Tönen in der ganzen Ausdehnung der Tafel constant. Bei der Messung der Wellenbreiten der sich kreuzenden Systeme ist aber zu beachten, dafs, wie unter der Bemerkung ad 1 gesagt und aus Fig. 5 Taf. I ersichtlich ist, die Messung in der Richtung der Diagonale der Quadrate des Musters, d. h. parallel zu den Hauptnormalschnitten der Krümmung der Fläche, oder wie man auch sagen kann, entweder senkrecht oder parallel zum Rande der vibrirenden Fläche vorzunehmen ist. Wie schon oben angedeutet ist, läfst sich nämlich die Abhängigkeit der Richtung der geradlinigen Wellensysteme im folgenden Satze zusammenfassen: *Die einfachen Systeme der geradlinigen Wellen sind stets parallel demjenigen Hauptnormalschnitt der durch die Vibrationen gekrümmten Fläche, für welchen der Krümmungshalbmesser ein Maximum ist. Sind die Krümmungshalbmesser nahezu einander gleich, so bilden sich beide Systeme zugleich.* Diefs Gesetz erklärt sich da-

durch, dafs eine Zertheilung der Flüssigkeit (Zerreifsung der Flüssigkeitshaut?) stets nach der Richtung stattfinden mufs, in welcher die Krümmung am stärksten ist. Da die Hauptnormalschnitte einer krummen Fläche stets senkrecht zu einander stehen, so erklärt sich hieraus ebenfalls, dafs die beiden Wellensysteme sich stets senkrecht durchschneiden. Stellt also *ACD* (Fig. 7 Taf. I) den vibrirenden Sector einer in *A* eingeklemmten quadratischen Platte dar, so sind *AB*, *e'f*, *EF*, *ef* Hauptnormalschnitte der Krümmungen in *AB*. Da nun in *b* am Rande der Normalschnitt *ef* eine stärkere Krümmung als *Bb* hat, so bilden sich am Rande Wellen in der Richtung $\alpha$; da ferner in *a* gegen die Mitte der Tafel hin *ag* eine stärkere Krümmung als *e'f* hat, so bilden sich hier Wellen in der Richtung $\gamma$. In *g* dagegen zwischen beiden Stellen sind die Krümmungen der Linien *ab* und *EF* nahezu gleich, wodurch das System $\beta$ entsteht.

3. Die Wellenbreite ist von der Höhe der Wellen scheinbar unabhängig, ebenso ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Für die kleinsten Wellenbreiten, welche etwa zwischen den Gränzen 1,42 bis 0,14$^{mm}$ ($\overline{\overline{c}}$ bis $d^8$) liegen, gilt das Schwingungsgesetz: Die Quadrate der Wellenbreiten sind der Schwingungsdauer proportional, also

$$b^2 = mt = m : N.$$

Für gröfsere Breiten wächst die Constante $m$ und zwar von $\overline{\overline{c}}$ bis $C$ nahe auf das Doppelte. Die Geschwindigkeit $v$ der Wellen nimmt also im umgekehrten Verhältnisse der Breiten zu:

$$v = m : b$$

d. i. gerade umgekehrt wie bei grofsen Wasserwellen. Beispielsweise ist für Wasser bei

$$\overline{\overline{c}},\ b = 0{,}72^{mm}, \quad m = 668, \quad v = 47{,}5^{cm}$$

$$\overline{\overline{\overline{c}}},\ b = 0{,}355^{mm}, \quad m = 672, \quad v = 94{,}0.$$

4. Die Wellen pflanzen sich in verschiedenen Flüssigkeiten bei gleicher Breite nicht mit gleicher Geschwindigkeit fort, sondern sind jedenfalls abhängig von ihrer specifischen

Cohäsion. Beispielsweise ergeben Versuche, welche von Herrn Schlichting und mir mit Stimmgabeln angestellt wurden, folgende merkliche Verschiedenheiten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser | $b = 2{,}56^{mm}$ | $m = 1290$ | $v = 25{,}0^{cm}$ |
| Quecksilber | $b = 2{,}56^{mm}$ | $m = 838$ | $v = 16{,}4^{cm}$ |
| Wasser | $b = 2{,}75$ | $m = 1374$ | $v = 24{,}7$ |
| Alkohol | $b = 2{,}75$ | $m = 967$ | $v = 17{,}6$ |
| Wasser | $b = 2{,}46$ | $m = 1270$ | $v = 26{,}4$ |
| Aether | $b = 2{,}46$ | $m = 773$ | $v = 15{,}7$ |
| Wasser | $b = 2{,}91$ | $m = 1440$ | $v = 23{,}0$ |
| Petroleum | $b = 2{,}91$ | $m = 1083$ | $v = 18{,}6$ |
| Wasser | $b = 3{,}28$ | $m = 1300$ | $v = 20{,}0$ |
| Salpet. Lösung | $b = 3{,}28$ | $m = 1371$ | $v = 21{,}0$ |
| Wasser | $b = 2{,}90$ | $m = 1450$ | $v = 23{,}0$ |
| Schwefelsäure | $b = 2{,}90$ | $m = 1080$ | $v = 18{,}6.$ |

Mit Ausnahme der Salzlösung ist also die Geschwindigkeit der Wellen auf Wasser am gröfsten. Ebenso wurde die Geschwindigkeit der Wellen auf Chloroform vergröfsert durch Beimengung von Weizenmehl.

Zur Vergleichung habe ich diese Versuche mit Terpentin, Alkohol und Chloroform auf Platten wiederholt und gefunden

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser, | Ton $\overline{\overline{cis}} = 554^s$, | $b = 1{,}42^{mm}$, | $m = 1117$, | $v = 39{,}0^{cm}$ |
| Chloroform, | » | » | $b = 1{,}11$ , | $m = 681$, | $v = 30{,}7^{cm}$ |
| Wasser, | » $\overline{g}$ | $768^s$, | $b = 1{,}11$ , | $m = 948$, | $v = 43{,}0^{cm}$ |

Diese Beobachtungen scheinen im Widerspruch mit dem von den Gebrüdern Weber aufgestellten Satze zu stehen. (Vergl. Wellenlehre S. 166. Wüllner Physik I, S. 480). Nach deren von ihnen mitgetheilten Beobachtungen aber nimmt die Geschwindigkeit der Wellen auf Alkohol offenbar gleichfalls eher ab als zu, gegen Wasser z. B. nach Wüllner's Berechnung S. 480:

| Tiefe der Flüssigkeit | Geschwindigkeit der Wellen auf Wasser | auf Quecksilber |
|---|---|---|
| 2,7cm | 55,4cm | 56,7cm |
| 5,4cm | 76,3cm | 65,0cm |
| | | auf Branntwein |
| 10,8cm | 100,0cm | 83,3cm |

Uebrigens sind die Versuche der Gebrüder Weber an Wellen von beträchtlicher Breite, und an einer ganz speziellen Art von Wellen, von Scott Russel *Transmissionswellen*[1]) genannt, angestellt, bei denen die bewegende Kraft durch die herabfallende Flüssigkeitssäule erzeugt wird. Die Gesetze derselben dürften daher mit denen der *oscillirenden Wellen*, welche nicht eine *einzige*, sondern ein ganzes System paralleler, sich gegenseitig durch den hydrostatischen Druck wiedererzeugender Wellen, wie die Meereswellen, bilden, nichts gemein haben. Die Theorie der kleinsten Wellen der hier betrachteten Art findet durch die folgenden Beobachtungen gewissermafsen nach einer Dimension hin einen Abschlufs. Ob über die Gesetze der Bewegung der gröfseren Wellen von langer Oscillationsdauer, also der Wellen in offenen Gewässern, Beobachtungen vorliegen, um das Gebiet nach der andern Seite hin abzugränzen, ist mir leider unbekannt. Es folgen hier die Resultate meiner Beobachtungen, welche trotz der Sorgfalt, mit der sie angestellt wurden, doch nur einen Anhalt zu wiederholten ausgedehnteren Versuchen zu geben beanspruchen.

1) John Scott Russel, *on waves. Report. Brit. Assoc. f. Advanc. of Science, Meeting VII.* 1837. *XII.* 1842.

(Siehe die Tabelle S. 116 und 117.)

| Ton | $N$ in $1^{sec.}$ | Wellen auf $1^{cm}$ | Wellenbreite $b$ | Constante $m$ | Geschwindigkeit $v$ | Entstehungsart. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | 4—20m | — | 10—30m | Meereswellen |
| — | 1,16 | 0,015 | 666mm | 517000 | 77,8cm | In offenem Wasser bei starkem Winde |
| — | 5,0 | 0,15 | 64 | 20480 | 32,0 | |
| — | 4,5 | 0,20 | 50 | 11250 | 11,25 | in schwingenden Gefäßen |
| — | 6,75 | 0,27 | 34 | 7861 | 11,5 | » » » |
| — | 8,0 | 0,33 | 30 | 7200 | 12,0 | » » » |
| *D* | 36,6 | 1,3 | 7,6 | 2115 | 13,9 | » » » |
| $\overline{F}$ | 43,6 | 1,5 | 6,7 | 1918 | 14,5 | Lineal von Guttapercha |
| $\overline{Fis}$ | 46,2 | 1,4 | 7,0 | 2254 | 16,1 | in schwingenden Gefäßen |
| $\overline{Gis}$ | 52,0 | 1,75 | 5,7 | 1700 | 14,9 | Lineal von Guttapercha |
| $\overline{A}$ | 55,0 | 1,6 | 6,0 | 1980 | 16,5 | in schwingenden Gefäßen |
| $\overline{D}$ | 73,4 | 2,0 | 5,0 | 1835 | 18,4 | » » » |
| *Gis* | 103,8 | 2,35 | 4,3 | 1839 | 22,1 | Lineal von Guttapercha |
| *c* | 128 | 3,17 | 3,14 | 1280 | 20,7 | Stimmgabel auf Wasser |
| » | » | 3,9 | 2,56 | 838 | 16,4 | » » Quecksilber |
| » | » | 3,7 | 2,75 | 967 | 17,6 | » » Alkohol |
| » | » | 4,07 | 2,46 | 773 | 15,7 | » » Aether |
| » | » | 3,44 | 2,91 | 1083 | 18,6 | » » Petroleum |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| » | » | 3,45 | 2,90 | 1080 | 18,5 | » » Schwefelsäure |
| » | » | 3,05 | 3,28 | 1371 | 21,0 | » » Salpeterlösung |
| *dis* | 156 | 3,0 | 3,34 | 1700 | 26,0 | Ovale Glasscheibe |
| *f* | 175 | 3,5 | 2,86 | 1432 | 24,8 | Guttapercha |
| *fis* | 185 | 3,75 | 2,66 | 1316 | 24,6 | Guttapercha |
| *a* | 220 | 4,15 | 2,40 | 1264 | 26,4 | » |
| *c* | 256 | 4,6 | 2,18 | 1216 | 27,8 | Stimmgabel auf Wasser |
| » | » | 6,9 | 1,44 | 532 | 18,5 | » » » Quecksilber |
| » | » | 6,4 | 1,56 | 624 | 20,0 | » » » Alkohol |
| *cis* | 277 | 4,5 | 2,20 | 1340 | 30,5 | Guttapercha |
| *a* | 440 | 6,2 | 1,60 | 1128 | 35,2 | Stimmgabel auf Wasser |
| *a* + .. | 450 | 6,8 | 1,48 | 1092 | 33,3 | Quadrat. Platte |
| *cis* | 554 | 7,0 | 1,42 | 1117 | 39,0 | Quadrat. Tafel und Kreis à 4 Sect. |
| » | » | 7,7 | 1,30 | 936 | 36,0 | » » a. Alkoh. u. Terpent. |
| » | » | 9,0 | 1,11 | 681 | 30,7 | » » auf Chloroform |
| » | » | 7,7 | 1,30 | 936 | 36,0 | » Chloroform mit Weizenmehl |
| *d* | 587 | 7,5 | 1,34 | 1040 | 39,0 | Kreistafel à 4 Sectoren |
| *fis* | 740 | 8,8 | 1,14 | 948 | 42,2 | Dreieckige Tafel |
| $e^3$ | 1348 | 14,0 | 0,72 | 668 | 4[illegible],5 | Kreistafel à 6 Sect. |
| $d^4$ | 2349 | 19,5 | 0,52 | 620 | 61,0 | » à 8 » |
| $a^4$ | 3520 | 24,0 | 0,42 | 612 | 73,5 | » à 10 » |
| $e^5$ | 5272 | 28,0 | 0,355 | 672 | 94,0 | » à 12 » |
| $h^5$ | 7700 | 32,5 | 0,30 | 720 | 115,0 | » à 14 » |

## V. *Ueber die von Ch. Briot aufgestellte Dispersionstheorie; von Dr. R. A. Mees.*

Vor einigen Jahren ist von Ch. Briot ein Büchelchen über die mathematische Theorie des Lichtes herausgegeben[1]), welches sich sehr auszeichnet sowohl wegen seiner Klarheit, als auch der vielen neuen Ideen wegen, die darin entwickelt sind.

Besonders wurde ich angezogen von der neuen Dispersionstheorie, welche Briot in diesem Buche entwickelt hat[2]). Die Cauchy'sche Theorie genügt nicht mehr den Bedürfnissen der Wissenschaft, und andere Theorien über diesen Gegenstand sind, meines Wissens, nicht vorhanden. Es freute mich daher sehr, in dem Buche Briot's eine so klare und, wie mir schien, mit den Erscheinungen so sehr übereinstimmende Dispersionstheorie entwickelt zu finden.

Wie bekannt, schreibt Briot die Dispersion des Lichtes den periodischen Ungleichheiten in dem Zustande des Aethers zu, welcher in einem Körper vorhanden ist; indem er diese Ungleichheiten dadurch erklärt, dafs er annimmt, die Molecüle der gewöhnlichen oder ponderablen Materie üben eine anziehende Wirkung auf die sie umringenden Aethermolecüle aus.

Die Art, wie Briot den Einfluſs dieser periodischen Ungleichheiten im Aether auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes ermittelt, ist im Kurzen folgende. Er betrachtet erstens die ganze periodische Aenderung, welche der Aether erleidet, als die Summe von mehr einfachen periodischen Aenderungen, nämlich als die Summe einer gewissen Anzahl periodischer Condensationen und Dilatationen des Aethers nach bestimmten Richtungen. So eine einfache

1) Charles Briot, *Essais sur la théorie mathématique de la Lumière. Paris* 1864. Vor Kurzem ist es auch ins Deutsche übersetzt und herausgegeben von W. Klinkerfues, Leipzig 1867.

2) Siehe seine *Essais*, *p.* 68 bis 96.

periodische Condensation und Dilatation heifse eine elementare Aenderung des Aethers. Weil aber in einem amorphen Körper, und nur für diese Art Körper erklärt Briot die Dispersion, keine Richtung sich vor den übrigen auszeichnet, so läfst er jene angenommene Richtung, welcher entlang die periodischen Condensationen und Dilatationen stattfinden, hintereinander mit allen möglichen Richtungen des Raumes zusammenfallen, und bestimmt dann die mittlere Wirkung aller dieser periodischen Ungleichheiten. Dazu integrirt er zum Schlusse die Bewegungsgleichungen des Aethers, welche er dadurch bekommen hat, dafs er die periodischen Aenderungen des Aethers nach einer angenommenen Richtung in Betracht zieht, in Beziehung auf $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$, und dehnt diese Integration über alle Punkte einer Kugelfläche aus, die mit einem Radius gleich Eins um den Coordinatenanfang gelegt ist; wo $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$ Gröfsen vorstellen, die den Cosinussen der Neigungswinkel direct proportional sind, welche jene Richtung mit den Coordinatenaxen bildet, der entlang die ursprünglich angenommenen periodischen Condensationen und Dilatationen stattfinden.

Die Dispersionsformel, zu der er in der angedeuteten Weise für amorphe isotrope Körper gelangt, ist dieselbe wie die Formel Christoffel's, und man kann daher sagen, dafs sie den Erscheinungen sehr gut entspreche.

Briot dehnt aber seine Untersuchung nicht weiter aus als auf die amorphen Körper. Es stellte sich mir daher die Frage: Wird diese Dispersionstheorie auch bei den krystallisirten Körpern genügend seyn? Ich hatte hiebei besonders die kubischen Krystalle im Auge. Diese verhalten sich dem Lichte gegenüber fast wie amorphe Körper. Briot denkt sich daher den Zustand des Aethers in diesen Krystallen als gleich mit dem in amorphen Körpern, wenigstens wenn man die periodischen Ungleichheiten, die wir jetzt betrachten, aufser Acht läfst. Diese periodischen Ungleichheiten des Aethers ändern die Sache aber ganz und gar. Mögen die Aethermolecüle in den kubischen Krystallen im Allgemeinen nicht wie die Molecüle des Kystalles selbst geord-

net seyn: die Anziehung der bestimmt tessularisch geordneten Stoffmolecüle auf die Aethermolecüle wird doch auch für die letzteren eine regelmäfsige Anordnung hervorzurufen streben. Diefs wird dann aber zur Folge haben, dafs nicht nur die Lichtwellen von verschiedener Wellenlänge eine verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit erhalten werden, sondern auch dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von derselben Wellenlänge im Krystalle verschieden seyn wird für verschiedene Schwingungsrichtungen. Es ist nur noch die Frage, ob dieser letztgenannte Unterschied grofs genug seyn werde, um eine sichtbare Erscheinung hervorzubringen. Um diefs zu untersuchen, werden wir die Hülfe der Analysis anrufen. Es sey aber schon jetzt gesagt, dafs die Ergebnisse Briot's in Beziehung auf die Dispersion in amorphen Körpern a priori vermuthen lassen, dafs nach seiner Dispersionstheorie das Doppelbrechungsvermögen der kubischen Krystalle wohl sichtbar seyn werde. Briot findet nämlich, dafs, wenn man die periodischen Ungleichheiten des Aethers beachtet, in dem Ausdrucke für das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in amorphen Körpern zwei neue Glieder hinzukommen, ein Glied, das dem Quadrate der Wellenlänge verkehrt proportional ist, welches also die Dispersion erklärt, und ein zweites von der Wellenlänge unabhängiges Glied, welches den Ausdruck für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit aller Arten von Licht, wie auch die Gröfse seiner Wellenlänge seyn möge, vergröfsert oder verkleinert. Keins dieser beiden Glieder wird in kubischen Krystallen für die verschiedenen Schwingungsrichtungen constant seyn können; und weil das von der Wellenlänge unabhängige Glied, in Bezug auf seine Gröfse, wenigstens von derselben Ordnung seyn wird wie das andere Glied, ja wahrscheinlich selbst gröfser als jenes Glied [1]), so kann man hieraus die Folgerung ziehen, dafs

1) Dafs diefs richtig seyn müfste, ersieht man daraus, dafs Briot für amorphe Körper zur folgenden Formel gelangt:

$$w^2 = 2p\left(1 - \frac{703}{60} h^2 \Sigma i^2 a_i^2\right) - \frac{7807}{560} p k^2 \Sigma a_i^2.$$

Siehe seine *Essais*, *p.* 3, Formel (18).

das Doppelbrechungsvermögen der kubischen Krystalle nach der Briot'schen Theorie wahrscheinlich, in Bezug auf seine Gröfse, wenigstens von derselben Ordnung seyn werde wie das Dispersionsvermögen jener Krystalle, und dafs man also eine sichtbare Polarisation und Doppelbrechung bei diesen Krystallen erwarten darf.

Untersuchen wir jetzt, ob diese Vermuthung mit dem übereinstimme, was die Analysis lehrt.

In einem homoëdrischen Krystalle sind die eignen Molecüle des Krystalles regelmäfsig in parallelen Reihen geordnet, und wohl in drei Systemen solcher Reihen, deren Richtungen untereinander rechte Winkel einschliefsen. Für diese Richtungen sind die Entfernungen der aufeinander folgenden Molecüle der Materie im Allgemeinen verschieden; für jede dieser Richtungen wird aber diese Entfernung einen ganz bestimmten constanten Werth haben. Nehmen wir diese drei Hauptrichtungen, die elastischen Axen der Krystalle, als Coordinatenaxen an.

In dieser Formel ist $w$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, $h$ und $k$ sind Gröfsen, respective der mittleren Entfernung zweier nächst aufeinanderfolgenden Stoffmolecüle und der Wellenlänge proportional. Ferner ist $2p$ der Ausdruck für $w^2$, wenn man die periodischen Ungleichheiten des Aethers aufser Acht läfst. Also ist

$$-\frac{703}{60} \cdot 2p h^2 \Sigma i^2 a_i^3$$

das im Texte genannte Glied, welches von der Wellenlänge unabhängig ist, und

$$-\frac{7807}{560} p k^2 \Sigma a_i^2$$

das Glied, welches dem Quadrate der Wellenlänge proportional ist. Auf pag. 88 seiner *Essais* nimmt Briot aber $k^2$ sehr klein an in Bezug auf $h^2$, d. h. er setzt voraus, dafs die mittlere Entfernung zweier nächst aufeinander folgender Stoffmolecüle äufserst klein sey in Bezug auf die Wellenlänge. Ist aber $k^2$ äufserst klein in Bezug auf $h^2$, so wird das erste der beiden Glieder, welches von der Wellenlänge unabhängig ist, unmöglich sehr klein seyn können in Bezug auf das zweite Glied, welches dem Quadrate der Wellenlänge verkehrt proportional ist; für amorphe Körper wird das erste Glied selbst immer gröfser seyn müssen als das zweite; was mit meiner Behauptung im Texte übereinstimmt.

In dieser Art Krystalle kann man die periodischen Ungleichheiten im Zustande des Aethers näherungsweise auffassen wie folgt. Man kann sich die ganze periodische Aenderung aus drei Summen elementarer periodischer Condensationen und Dilatationen zusammengesetzt denken. Die elementaren periodischen Aenderungen müssen hier nach den Richtungen der Krystallaxen stattfindend gedacht werden, und da es drei Krystallaxen giebt, werden wir auch drei Summen jener elementaren Aenderungen annehmen müssen, für jede Krystallaxe eine.

Nun stellt Briot[1]) die elementare periodische Aenderung vor durch den folgenden Ausdruck:

$$\delta x = a_i' \sin\psi + a_i'' \cos\psi$$
$$\delta y = b_i' \sin\psi + b_i'' \cos\psi$$
$$\delta z = c_i' \sin\psi + c_i'' \cos\psi$$
$$\psi = i\alpha x + i'\beta y + i''\gamma z.$$

Alle Aethermolecüle, welche sich in einer selben der Ebene $\psi = 0$ parallelen Ebene befinden, werden, was diese elementare Aenderung anbetrifft, dieselbe Ortsänderung erleiden müssen. In den homoëdrischen Krystallen werden nun ferner für jede elementare periodische Aenderung $a_i''$, $b_i''$ und $c_i''$ gleich Null seyn müssen, wenigstens wenn man den Anfangspunkt der Coordinaten ins Centrum einer elementaren Zelle des Krystalles setzt. In diesem Falle werden $\delta x$, $\delta y$, $\delta z$ ihr Vorzeichen ändern müssen, wenn $x$, $y$, $z$ ihr Vorzeichen ändern. Ferner wird die Ebene $\psi = 0$ in unserem Falle, hintereinander jeder der Coordinatenebenen parallel seyn müssen, indem zugleich die Ortsänderung ($\delta x$, $\delta y$, $\delta z$) senkrecht auf jener Coordinatenebene stattfinden mufs. In unserem Falle können wir also die elementaren periodischen Aenderungen senkrecht auf den Coordinatenebenen oder m. a. W. nach den drei Richtungen der Krystallaxen folgendermafsen vorstellen:

1) Siehe seine *Essais*, *pag.* 76.

$$\text{(I)}\quad \left.\begin{aligned}\delta x &= a_i' \sin i\alpha x\\ \delta y &= 0\\ \delta z &= 0\end{aligned}\right\} \quad \text{d. i. } a_i'' = b_i'' = c_i'' = 0,\ b_i' = c_i' = 0,\ \beta = \gamma = 0,\ \psi = i\alpha x$$

$$\text{(II)}\quad \left.\begin{aligned}\delta x &= 0\\ \delta y &= b_i' \sin i\beta\gamma\\ \delta z &= 0\end{aligned}\right\} \quad \text{d. i. } a_i'' = b_i'' = c_i'' = 0,\ c_i' = a_i' = 0,\ \gamma = \alpha = 0,\ \psi = i\beta y$$

$$\text{(III)}\quad \left.\begin{aligned}\delta x &= 0\\ \delta y &= 0\\ \delta z &= c_i' \sin i\gamma z\end{aligned}\right\} \quad \text{d. i. } a_i'' = b_i'' = c_i'' = 0,\ a_i' = b_i' = 0,\ \alpha = \beta = 0,\ \psi = i\gamma z$$

indem die ganze periodische Aenderung des Aethers durch die drei folgenden Summen ausgedrückt wird:

$$\text{(I}^a\text{)}\quad \delta x = \sum_i a_i' \sin i\alpha x,\ \delta y = 0,\ \delta z = 0$$

$$\text{(II}^a\text{)}\quad \delta x = 0,\ \delta y = \sum_i b_i' \sin i\beta y,\ \delta z = 0$$

$$\text{(III}^a\text{)}\quad \delta x = 0,\ \delta y = 0,\ \delta z = \sum_i c_i' \sin i\gamma z$$

Seyen ferner $h_1 = \frac{2\pi}{\alpha}$, $h_2 = \frac{2\pi}{\beta}$, $h_3 = \frac{2\pi}{\gamma}$, so stellen $h_1$, $h_2$, $h_3$ die Gröfsen der Perioden der Ungleichheiten des Aethers nach den Richtungen der Krystallaxen vor, oder m. a. W. die Gröfsen der Entfernungen zwischen den aufeinander folgenden Stoffmolecülen nach jenen Richtungen.

Im Allgemeinen werden bei den homoëdrischen Krystallen $h_1$, $h_2$, $h_3$ und daher auch $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ verschieden seyn. Diefs wird der Fall seyn bei optisch zweiaxigen Krystallen. Bei optisch einaxigen Krystallen wird dagegen, wenn die $x$-Axe mit der Krystallaxe zusammenfällt, $h_2 = h_3$, daher $\beta = \gamma$ seyn. Ferner wird dann zugleich $b_i' = c_i'$ seyn müssen; $h_1$ wird aber von $h_2$ und $h_3$, $\alpha$ von $\beta$ und $\gamma$, und $a_i'$ von $b_i'$ und $c_i'$ verschieden seyn können. Bei kubischen Krystallen wird auch $h_1$ den $h_2$ und $h_3$ und ebenfalls $a_i'$ den $b_i'$ und $c_i'$ gleich seyn müssen. Dann ist also:

$$h_1 = h_2 = h_3;\ \alpha = \beta = \gamma;\ a_i' = b_i' = c_i'.$$

Wir werden daher für die kubischen Krystalle die Dispersionsformeln bekommen können, wie Briot diese Formeln für amorphe Körper gefunden hat; nur mit dem Unterschiede, dafs wir die Ebene $\psi = \alpha x + \beta y + \gamma z = 0$,

senkrecht auf welcher die elementare periodische Aenderung in der Constitution des Aethers als stattfindend gedacht wird, nicht hintereinander alle möglichen Lagen im Raume einnehmen lassen, und dann die mittlere Wirkung aller dieser periodischen Ungleichheiten bestimmen, sondern dafs wir jene Ebene hintereinander mit drei Ebenen zusammenfallen lassen, welche respective auf einer der Krystallaxen senkrecht sind, dann den Einflufs der periodischen Ungleichheiten auf die Bewegungsgleichungen für jede dieser drei verschiedenen Lagen der Ebene $\psi = 0$ bestimmen, und endlich nicht den mittleren Werth, sondern die Summe jener Einflüsse in die Bewegungsgleichungen einführen. Uebrigens folgen wir ganz denselben Weg wie Briot im zweiten und dritten Kapitel des dritten Buches seiner *Essais*, d. h. wir bestimmen erstens den Einflufs einer elementaren periodischen Condensation und Dilatation nach einer Richtung senkrecht auf der Ebene $\alpha x + \beta y + \gamma z = 0$ auf die Bewegungsgleichungen des Aethers; wir geben ferner der Ebene $\alpha x + \beta y + \gamma z = 0$ hintereinander die drei obengenannten Lagen senkrecht auf den Krystallaxen, und summiren zuletzt in den Bewegungsgleichungen in Beziehung auf $i$, um dadurch alle die elementaren periodischen Aenderungen nach einer selben Richtung in Rechnung zu bringen.

Im zweiten Kapitel des dritten Buches seiner *Essais* hat Briot, für den Fall eines isotropen Aethers, den Einflufs einer elementaren periodischen Aenderung auf die Bewegungsgleichungen des Aethers bestimmt. Die Gleichungen (3), (4) und (5) auf *p.* 87 und 88 seiner *Essais* sind die in dieser Weise geänderten Bewegungsgleichungen.

Wir werden $a'' = b'' = c'' = 0$ setzen. Eine unserer elementaren periodischen Aenderungen wird dann ausgedrückt werden können durch:

$$\delta x = a' \sin \psi$$
$$\delta y = b' \sin \psi$$
$$\delta z = c' \sin \psi$$
$$\psi = \alpha x + \beta y + \gamma z,$$

wenn wir das $i$ einstweilen der Einheit gleich setzen. Es

sey hier bemerkt, dafs wir im Folgenden nicht mehr die Elasticitätsaxen des kubischen Krystalls als Coordinatenaxen annehmen werden, sondern die Richtungen der Coordinatenaxen vorläufig ganz willkürlich lassen werden. Die oben genannten Gleichungen (3), (4) und (5) Briot's werden dann auch in unserem Falle gelten, wenn wir nur darauf merken, dafs $a'' = b'' = c'' = 0$ ist, dafs daher auch die Ausdrücke $A''$, $U''$, $\theta_0''$, $\theta_1''$, $\theta''_2$ in den Gleichungen Briot's gleich Null werden. Sie werden dann zu folgenden:

$$(A)\quad \begin{cases} [D_t^2 - p(2+A'^2)k^2]\xi_0 - 14\,p\,u\,\varphi_0 \\ -p[\alpha A k^2 + 2Au U + 2a'A'k^2 + 4uA'U']\theta_0 \\ -2p(\alpha k^2 + 2uU)A'\theta_0' \\ +p h^2 A'\xi_2 + 7p\alpha A'\theta_2 + p(h^2 u + 2\alpha U)\theta_1' \\ +2pUa'\theta_1 + 2pu A'\theta_1 + 2p\alpha U'\theta_1 + p h^2 a'\varphi_1 \\ +2p\alpha A'\varphi_1 + p k^2 A'\xi_2 + 2puU'\theta_2 + p k^2 a'\theta_2 \\ +p(2uU + \alpha k^2)\theta_2' + 2p\alpha U'\varphi_2 + 9puA'\varphi_2 \\ +2pUa'\varphi_2 = 0. \end{cases}$$

$$(B)\quad \begin{cases} h^2\xi_1 + 7\alpha\theta_1 + 2U\xi_2 + 7u\theta_2 + 7\alpha\varphi_2 - 7u\varphi_1 \\ = (2\alpha U' + 2a'U + 9A'u)\theta_0 + (h^2 u + 2\alpha U)\theta_0' \\ \qquad + 2A'U\xi_0 \\ h^2\xi_2 + 7\alpha\theta_2 - 2U\xi_1 - 7u\theta_1 - 7\alpha\varphi_1 - 7u\varphi_2 \\ +(2uU' + a'k^2)\theta_0 + (2uU + 2k^2)\theta_0' + A'k^2\xi_0 = 0 \end{cases}$$

und ebenfalls noch sechs andere Gleichungen, die sich aus den obenstehenden herleiten lassen, wenn man in ihnen statt $\xi_0$, $\xi_1$, $\xi_2$ entweder $\eta_0$, $\eta_1$, $\eta_2$ oder $\zeta_0$, $\zeta_1$, $\zeta_2$ und zugleich statt $u$, $\alpha$, $a'$ entweder $v$, $\beta$, $b'$ oder $w$, $\gamma$, $c'$ schreibt.

In obenstehenden Gleichungen ist ferner:

$$h^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2, \quad k^2 = u^2 + v^2 + w^2$$
$$A = a'^2 + b'^2 + c'^2, \quad A' = a'\alpha + b'\beta + c'\gamma$$
$$U = \alpha u + \beta v + \gamma w, \quad U' = a'u + b'v + c'w$$
$$\theta_0 = \alpha\xi_0 + \beta\eta_0 + \gamma\zeta_0, \quad \theta_1 = \alpha\xi_1 + \beta\eta_1 + \gamma\zeta_1, \quad \theta_2 = \alpha\xi_2 + \beta\eta_2 + \gamma\zeta_2,$$
$$\theta_0' = a'\xi_0 + b'\eta_0 + c'\zeta_0, \quad \theta_1' = a'\xi_1 + b'\eta_1 + c'\zeta_1, \quad \theta_2' = a'\xi_2 + b'\eta_2 + c'\zeta_2,$$
$$\varphi_0 = u\xi_0 + v\eta_0 + w\zeta_0, \quad \varphi_1 = u\xi_1 + v\eta_1 + w\zeta_1, \quad \varphi_2 = u\xi_2 + v\eta_2 + w\zeta_2.$$

Eliminiren wir aus den neun Gleichungen (*A*) und (*B*) die Gröfsen $\xi_1$, $\xi_2$, $\eta_1$ usw., so bekommen wir drei Gleichungen zwischen $\xi_0$, $\eta_0$, $\xi_0$, welche letzteren Variabeln, wie Briot gezeigt hat, den mittleren Theil der Vibration ausdrücken, und also die sichtbare Erscheinung bestimmen.

Betrachten wir jetzt für die kubischen Krystalle die elementare Aenderung wie eine periodische Condensation und Dilatation nach der Richtung senkrecht auf der Ebene $\psi = 0$, dann ist:

$$\frac{a'}{\alpha} = \frac{b'}{\beta} = \frac{c'}{\gamma} = \frac{a}{h},$$

und daher auch:

$$A = a^2, \quad A' = ah, \quad U' = \frac{aU}{h}, \quad \theta' = \frac{a\theta}{h}.$$

Wählen wir weiter die Coordinatenaxen in solcher Weise, dafs die $x$-Axe auf der Wellenebene der Bewegung senkrecht sey, so ist:

$$v = w = 0, \quad \varphi = u\xi,$$

und:

$$U = \alpha u, \quad k^2 = u^2.$$

Unsere drei Gleichungen (*A*) und die sechs Gleichungen (*B*) werden dann die folgenden:

$$(1)\quad \begin{cases} [D_t^2 - p(16 + a^2h^2)u^2]\xi_0 - 15pa^2\alpha u^2\theta_0 + pah(h^2\xi_2 \\ + 7\alpha\theta_2) + 3pah\alpha u\xi_1 + 3pah\left(1 + 2\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u\theta_1 \\ + pah\left(10 + 4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\xi_2 + 6pa\frac{\alpha}{h}u^2\theta_2 = 0 \\ [D_t^2 - p(2 + a^2h^2)u^2]\eta_0 - 5pa^2\beta u^2\theta_0 \\ + pah(h^2\eta_2 + 7\beta\theta_2) + 3pah\beta u\xi_1 + 6pa\frac{\alpha\beta}{h}u\theta_1 \\ + 4pa\frac{\alpha\beta}{h}u^2\xi + pahu^2\eta_2 + 2pa\frac{\beta}{h}u^2\theta_2 = 0 \\ [D_t^2 - p(2 + a^2h^2)u^2]\zeta - 5pa^2\gamma u^2\theta_0 \\ + pah(h^2\zeta_2 + 7\gamma\theta_2) + 3pah\gamma u\xi_1 + 6pa\frac{\alpha\gamma}{h}u\theta_1 \\ + 4pa\frac{\alpha\gamma}{h}u^2\xi_1 + pahu^2\zeta_2 + 2pa\frac{\gamma}{h}u^2\theta_2 = 0 \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} h^2\xi_1+7\alpha\theta_1+9\alpha u\xi_2+7u\theta_2-7u^2\xi_1 \\ \qquad =ah\left(10+6\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u\theta_0+2ah\alpha u\xi_0 \\ h^2\eta_1+7\beta\theta_1+2\alpha u\eta_2+7\beta u\xi_2 \\ \qquad =6a\frac{\alpha\beta}{h}u\theta_0+2ah\alpha u\eta_0 \\ h^2\zeta_1+7\gamma\theta_1+2\alpha u\zeta_2+7\gamma u\xi_2 \\ \qquad =6a\frac{\alpha\gamma}{h}u\theta_0+2ah\alpha u\zeta_0 \end{cases}$$

$$(3)\quad \begin{cases} h^2\xi_2+7\alpha\theta_2-9\alpha u\xi_1-7u\theta_1-7u^2\xi_2 \\ \qquad =-6a\frac{\alpha}{h}u^2\theta_0-ahu^2\xi_0 \\ h^2\eta_2+7\beta\theta_2-2\alpha u\eta_1-7\beta u\xi_1 \\ \qquad =-2a\frac{\beta}{h}u^2\theta_0-ahu^2\eta_0 \\ h^2\zeta_2+7\gamma\theta_2-2\alpha u\zeta_1-7\gamma u\xi_1 \\ \qquad =-2a\frac{\gamma}{h}u^2\theta_0-ahu^2\zeta_0 \end{cases}$$

Lösen wir aus den Gleichungen (3) die Werthe $h^2\xi_2+7\alpha\theta_2$, $h^2\eta_2+7\beta\theta_2$, $h^2\zeta_2+7\gamma\theta_2$ auf, und setzen wir diese Werthe in die Gleichungen (1), so bekommen wir:

$$(4)\quad \begin{cases} (D_t^2-16pu^2)\xi_0-2pa^2h^2u^2\xi_0-21pa^2\alpha u^2\theta_0 \\ +12pah\alpha u\xi_1+pah\left(10+6\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u\theta_1 \\ +pah\left(17+4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\xi_2+6pa\frac{\alpha}{h}u^2\theta_2=0 \\ (D_t^2-2pu^2)\eta_0-2pa^2h^2u^2\eta_0-7pa^2\beta u^2\theta_0 \\ +2pah\alpha u\eta_1+10pah\beta u\xi_1+6pa\frac{\alpha\beta}{h}u\theta_1 \\ +pahu^2\eta_2+4pa\frac{\alpha\beta}{h}u^2\xi_2+2pa\frac{\beta}{h}u^2\theta_2=0 \\ (D_t^2-2pu^2)\zeta_0-2pa^2h^2u^2\zeta_0-7pa^2\gamma u^2\theta_0 \\ +2pah\alpha u\zeta_1+10pah\gamma u\xi_1+6pa\frac{\alpha\gamma}{h}u\theta_1 \\ +pahu^2\zeta_2+4pa\frac{\alpha\gamma}{h}u^2\xi_2+2pa\frac{\gamma}{h}u^2\theta_2=0. \end{cases}$$

Multipliciren wir die Gleichungen (2) respective mit $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$, und addiren sie, so bekommen wir:

$$(5)\quad \theta_1=\frac{9}{4}a\frac{\alpha}{h}u\theta_0-\frac{7}{8}u\xi_2-\frac{9}{8}\cdot\frac{\alpha}{h^2}u\theta_2+\frac{7}{8}\cdot\frac{\alpha}{h^2}u^2\xi,$$

und daher auch nach denselben Gleichungen (2):

$$
(6)\quad
\begin{cases}
h^2\xi_1 = 2ahau\xi_0 + ah\left(10 - \frac{39}{4}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u\theta_0 \\
\quad -\frac{23}{8}\alpha u\xi_2 - \left(7 - \frac{63}{8}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u\theta_2 + \left(7 - \frac{49}{8}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\xi_1 \\
h^2\eta_1 = 2ahau\eta_0 - \frac{39}{4}a\frac{\alpha\beta}{h}u\theta_0 \\
\quad -2\alpha u\eta_2 - \frac{7}{8}\beta u\xi_2 + \frac{63}{8}\frac{\alpha\beta}{h^2}u\theta_2 - \frac{49}{8}\frac{\alpha\beta}{h^2}u^2\xi_1 \\
h^2\zeta_1 = 2ahau\zeta_0 - \frac{39}{4}a\frac{\alpha\gamma}{h}u\theta_0 \\
\quad -2\alpha u\zeta_2 - \frac{7}{8}\gamma u\xi_2 + \frac{63}{8}\cdot\frac{\alpha\gamma}{h^2}u\theta_2 - \frac{49}{8}\frac{\alpha\gamma}{h^2}u^2\xi_1
\end{cases}
$$

Setzen wir die Werthe (5) und (6) in die Gleichungen (4), so werden diese letzteren Gleichungen

$$
(7)\quad
\begin{cases}
(D_t^2 - 16pu^2)\xi_0 - 2pa^2h^2\left(1 - 12\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\xi_0 \\
+\frac{9}{2}pa^2\alpha\left(27 - 23\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \\
+\frac{1}{4}pah\left(33 - 143\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\xi_2 \\
-\frac{3}{4}pa\frac{\alpha}{h}\left(119 - 117\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_2 \\
+\frac{1}{4}pa\frac{\alpha}{h}\left(301 - 315\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\xi_1 = 0 \\
(D_t^2 - 2pu^2)\eta_0 - 2pa^2h^2\left(1 - 2\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\eta_0 \\
+20pa^2\alpha\beta u^2\xi_0 + \frac{3}{2}pa^2\beta\left(62 - 69\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \\
+pah\left(1 - 4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\eta_2 - \frac{127}{4}pa\frac{\alpha\beta}{h}u^2\xi_2 \\
-\frac{1}{4}pa\frac{\beta}{h}\left(272 - 351\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_2 \\
+\frac{1}{4}pa\frac{\beta}{h}\left(280 - 273\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^3\xi_1 = 0 \\
(D_t^2 - 2pu^2)\zeta_0 - 2pa^2h^2\left(1 - 2\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\zeta_0 \\
+20pa^2\alpha\gamma u^2\xi_0 + \frac{3}{2}pa^2\gamma\left(62 - 69\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \\
+pah\left(1 - 4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\zeta_2 - \frac{127}{4}pa\frac{\alpha\gamma}{h}u^2\xi_2 \\
-\frac{1}{4}pa\frac{\gamma}{h}\left(272 - 351\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_2 \\
+\frac{1}{4}pa\frac{\gamma}{h}\left(280 - 273\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^3\xi_1 = 0
\end{cases}
$$

Multipliciren wir die Gleichungen (3) respective mit $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$, und addiren, so bekommen wir:

$$(8)\quad 8h^2\theta_2 - 9\alpha u\theta_1 - 7h^2 u\xi_1 - 7\alpha u^2\xi_2 = -ah\left(3+4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0$$

Weil wir aber, wie Briot, voraussetzen, dafs $u$ oder $k$ sehr klein sey in Bezug auf $h$, d. h. weil die Entfernung zwischen den aufeinanderfolgenden Stoffmolecülen sehr klein vorausgesetzt ist in Bezug auf die Wellenlänge, werden wir in unseren Bewegungsgleichungen die Glieder, welche $u$ in höherer Potenz enthalten als der vierten, fortlassen. In den Gleichungen (7) hat aber $\xi_1$ Coefficienten, die $u$ in dritter Potenz enthalten; die Coefficienten von $\xi_2$, $\eta_2$, $\zeta_2$, $\theta_2$ enthalten $u$ dagegen in zweiter Potenz. Wir brauchen daher in $\xi_1$ nur auf jene Glieder zu achten, die $u$ in erster Potenz enthalten, und in $\xi_2$, $\eta_2$, $\zeta_2$, $\theta_2$ nur auf jene Glieder, die $u$ in erster oder zweiter Potenz enthalten. In den Gleichungen (8) können wir daher das Glied $-7\alpha u^2\xi_2$ fortlassen, denn dieses Glied ist wenigstens von dritter Ordnung, weil $\xi_2$ eine kleine Gröfse wenigstens von erster Ordnung ist.

Setzen wir ferner die Werthe (5) und (6) in die Gleichung (2), und lassen wir wieder die Glieder fort, die $u$ in höherer Potenz enthalten als der zweiten, dann wird die Gleichung (8):

$$(9)\quad \theta_2 = \frac{7}{4}a\frac{\alpha}{h}u^2\xi_0 + \frac{1}{8}\frac{a}{h}\left(67-52\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0.$$

Ferner ist dann noch nach den Gleichungen (3):

$$(10)\quad \begin{cases} h^2\xi_2 = -\frac{1}{4}ah\left(4-23\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\xi_0 \\ \qquad\qquad + \frac{1}{8}a\frac{\alpha}{h}\left(329-338\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \\ h^2\eta_2 = -\ ah\left(1-4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\eta_0 \\ \qquad + \frac{7}{4}ah\frac{\alpha\beta}{h^2}u^2\xi_0 + \frac{1}{8}a\frac{\beta}{h}\left(75-338\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \\ h^2\zeta_2 = -\ ah\left(1-4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\zeta_0 \\ \qquad + \frac{7}{4}ah\frac{\alpha\gamma}{h^2}u^2\xi_0 + \frac{1}{8}a\frac{\gamma}{h}\left(75-338\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \end{cases}$$

und nach den Gleichungen (6):

$$(11)\quad h^2\xi_1 = 2ah\alpha u\xi_0 + ah\left(10 - \frac{39}{4}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u\theta_0$$

Setzen wir alle diese Werthe in unsere Gleichungen (7), so gehen diese über in die folgenden:

$$(12)\quad \begin{cases} (D_t^2 - 16pu^2)\xi_0 - 2pa^2h^2\left(1 - 12\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\xi_0 \\ + pa^2\alpha\left(\frac{243}{2} - \frac{207}{2}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \\ - pa^2\left(\frac{23}{4} - \frac{155}{2}\frac{\alpha^2}{h^2} + \frac{419}{2}\frac{\alpha^4}{h^4}\right)u^4\xi_0 \\ + pa^2\left(\frac{5509}{16} - \frac{32399}{16}\frac{\alpha^2}{h^2} + \frac{13663}{8}\frac{\alpha^4}{h^4}\right)u^4\theta_0 = 0 \\ (D_t^2 - 2pu^2)\eta_0 - 2pa^2h^2\left(1 - 2\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\eta_0 \\ + 20pa^2\alpha\beta u^2\xi_0 + pa^2\beta\left(93 - \frac{207}{2}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \\ - pa^2\left(1 - 4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)^2u^4\eta_0 + pa^2\frac{\alpha\beta}{h^2}\left(\frac{109}{2} - \frac{345}{2}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^4\xi_0 \\ + pa^2\frac{\beta}{h}\left(\frac{1119}{8} - \frac{25177}{16}\frac{\alpha^2}{h^2} + \frac{3211}{2}\frac{\alpha^4}{h^4}\right)u^4\theta_0 = 0 \\ (D_t^2 - 2pu^2)\zeta_0 - 2pa^2h^2\left(1 - 2\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\zeta_0 \\ + 20pa^2\alpha\gamma u^2\xi_0 + pa^2\gamma\left(93 - \frac{207}{2}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^2\theta_0 \\ - pa^2\left(1 - 4\frac{\alpha^2}{h^2}\right)^2u^4\zeta_0 + pa^2\frac{\alpha\gamma}{h^2}\left(\frac{109}{2} - \frac{345}{2}\frac{\alpha^2}{h^2}\right)u^4\xi_0 \\ + pa^2\frac{\gamma}{h}\left(\frac{1119}{8} - \frac{25177}{16}\frac{\alpha^2}{h^2} + \frac{3211}{2}\frac{\alpha^4}{h^4}\right)u^4\theta_0 = 0 \end{cases}$$ [1]

Die Gleichungen (12) sind die Bewegungsgleichungen des Aethers, wenn in diesem Aether nach einer bestimmten

1) Die Weise, auf die wir zu den Gleichungen (12) gekommen sind, ist ganz dieselbe wie die, wodurch Briot, *Essais Livre III, Chap. III* zu seinen Gleichungen (15) gelangt (l. c. p. 92). Nur hat Briot $\xi_0$ schon im Anfange der Null gleich gesetzt. Unsere zwei letzteren Gleichungen (12) gehen dann auch in die genannten Gleichungen (15) Briot's über, wenn wir $\xi_0 = 0$ setzen. Briot durfte $\xi_0$ schon im Anfange der Null gleich setzen, weil, wenn wir unsere beiden letzteren Gleichungen (12) in Beziehung auf $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ integriren, wie Briot dieſs für amorphe Körper ausführt (l. c. p. 92), $\xi_0$ durch diese Integration von selbst aus den beiden Gleichungen fortfällt, ohne daſs wir es der Null gleich zu setzen brauchen. Wäre dieſs nicht der Fall, so hätte Briot $\xi_0$ nicht gleich Null annehmen dürfen.

Richtung eine periodische Condensation und Dilatation stattgefunden hat. Haben mehrere solche periodischen Condensationen und Dilatationen stattgefunden und nach verschiedenen Richtungen, so werden diese in die Bewegungsgleichungen ähnliche Glieder einführen, wie in den Gleichungen (12) da sind. Wir können daher den Einfluſs jener verschiedenen periodischen Aenderungen auf die Form der Bewegungsgleichungen gleich aus der Analogie finden. Alle Glieder jedoch in den Gleichungen (12), welche $h$, $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$ enthalten, waren ursprünglich nicht in den Bewegungsgleichungen, ehe man die periodischen Ungleichheiten des Aethers in Betrachtung gezogen hatte[1]). Alle diese Glieder stammen also her von der Einen periodischen Condensation und Dilatation nach der angenommenen Richtung. Achtet man daher auch auf die anderen elementaren periodischen Aenderungen nach anderen Richtungen, so hat man in den Gleichungen (12) für jede dieser Aenderungen noch einmal alle jene Glieder den schon vorhandenen hinzuzufügen; indem wir den $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $h$ und $a$ in den neuen Gliedern jedesmal die Werthe beilegen, welche die Gröſsen für die betrachtete periodische Aenderung besitzen.

In unseren Gleichungen (12) sind aber $\frac{\alpha}{h}$, $\frac{\beta}{h}$, $\frac{\gamma}{h}$ die Richtungscosinusse der Normale der Ebene $\alpha x + \beta x + \gamma z = 0$, oder was dasselbe ist, die Cosinusse der Neigungswinkel jener Richtung, welcher entlang die betrachtete periodische Condensation und Dilatation des Aethers stattfindet. $a$ bestimmt die Amplitude oder die Gröſse dieser Aenderungen; $h$ ist eine Gröſse, welche nur von der gegenseitigen Entfernung der aufeinanderfolgenden Stoffmolecüle nach der Richung der periodischen Aenderung abhängig ist.

Für kubische Krystalle nimmt die Ebene $\psi = \alpha x + \beta y + \gamma z = 0$ drei verschiedene Lagen ein, von welchen jede

1) Diese ursprünglichen Bewegungsgleichungen sind folgende:

$$(D_t^2 - 16 p u^2)\,\xi = 0$$
$$(D_t^2 - 2 p u^2)\,\eta = 0$$
$$(D_t^2 - 2 p u^2)\,\zeta = 0.$$

auf einer der Krystallaxen senkrecht ist. Für diese drei Lagen der Ebene $\psi = 0$, haben $h$ und $a$ gleiche Werthe; wir können diese daher als constante Gröfsen betrachten. Seyen ferner $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$; $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$; $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$ die Werthe von $\alpha, \beta, \gamma$ für die drei Lagen der Ebene $\psi = 0$. Weil diese drei Ebenen, wie auch unsere drei Coordinatenebenen, untereinander rechte Winkel einschliefsen, werden obenstehende Gröfsen den folgenden Bedingungen genügen müssen.

$$\alpha_1^2+\beta_1^2+\gamma_1^2=\alpha_2^2+\beta_2^2+\gamma_2^2=\alpha_3^2+\beta_3^2+\gamma_3^2=h^2$$

$$\alpha_2\alpha_3+\beta_2\beta_3+\gamma_2\gamma_3=\alpha_3\alpha_1+\beta_3\beta_1+\gamma_3\gamma_1 = \alpha_1\alpha_2+\beta_1\beta_2+\gamma_1\gamma_2=0$$

$$S\alpha^2 = S\beta^2 = S\gamma^2 = h^2$$

$$S\beta\gamma = S\gamma\alpha = S\alpha\beta = 0$$

Wenn wir statt $\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2$ schreiben $S\alpha^2$, statt $\beta_1\gamma_1+\beta_2\gamma_2+\beta_3\gamma_3$, $S\beta\gamma$ usw.

Die Gleichungen (12) werden daher für kubische Krystalle, wenn man auf alle die periodischen Aenderungen des Aethers Achtung giebt, die folgenden:

$$(13)\quad \begin{cases} \left[D_i^2 - p\left(16 - \frac{279}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 + \frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . S\frac{\alpha^4}{h^4}\right)u^2\right. \\ \quad + p\Sigma a_i^2\left(\frac{6353}{16} - \frac{35751}{46} . S\frac{\alpha^4}{h^4} + \frac{13663}{8}S\frac{\alpha^6}{h^6}\right)u^4\Big]\xi_0 \\ \quad - p\left[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . S\frac{\alpha^3\beta}{h^4}u^2\right. \\ \quad + \Sigma a_i^2\left(\frac{32399}{16}S\frac{\alpha^3\beta}{h^4} - \frac{13663}{8}S\frac{\alpha^5\beta}{h^6}\right)u^4\Big]\eta_0 \\ \quad - p\left[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 S\frac{\alpha^3\gamma}{h^4} . u^2\right. \\ \quad + \Sigma a_i^2\left(\frac{32399}{16}S\frac{\alpha^3\gamma}{h} - \frac{13663}{8}S\frac{\alpha^5\beta}{h^6}\right)u^4\Big]\zeta_0 = 0 \\ \left[D_i^2 - p\left(2 - 91h^2\Sigma i^2 a_i^2 + \frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . S\frac{\alpha^2\beta^2}{h^4}\right)u^2\right. \\ \quad + p\Sigma a_i^2\left(\frac{1159}{8} - 16S\frac{\alpha^4}{h^4} - \frac{25177}{16}S\frac{\alpha^2\beta^2}{h^4}\right. \\ \quad \left. + \frac{3211}{2}S\frac{\alpha^4\beta^2}{h^6}\right)u^4\Big]\eta_0 - p\left[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . S\frac{\alpha^3\beta}{h^4} . u^2\right. \\ \quad + \Sigma a_i^2 . \left(\frac{27937}{16}S\frac{\alpha^3\beta}{h^4} - \frac{3211}{2}S\frac{\alpha^5\beta}{h^6}\right)u^4\Big]\xi_0 \\ \quad - p\left[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . S\frac{\alpha^2\beta\gamma}{h^4} . u^2\right. \\ \quad + \Sigma a_i^2\left(\frac{25177}{16}S\frac{\alpha^2\beta\gamma}{h^4} - \frac{3211}{2}S\frac{\alpha^4\beta\gamma}{h^6}\right)u^4\Big]\zeta_0 = 0 \end{cases}$$

$$\left\{\begin{array}{l}\left[D_t^2-p\left(2-91h^2\Sigma i^2a_i^2+\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2a_i^2S\frac{\alpha^2\gamma^2}{h^4}\right)u^2\right.\\ +p\Sigma a_i^2\left(\frac{1159}{8}-16S\frac{\alpha^4}{h^4}-\frac{25177}{16}S\frac{\alpha^2\gamma^2}{h^4}\right.\\ \left.+\frac{3211}{2}S\frac{\alpha^4\gamma^2}{h^6}\right)u^4\Big]\zeta_0-p\left[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2a_i^2.S\frac{\alpha^3\gamma}{h^4}.u^2\right.\\ +\Sigma a_i^2\left(\frac{27937}{16}S\frac{\alpha^3h}{h^4}-\frac{3211}{2}S\frac{\alpha^5\gamma}{h^6}\right)u^4\Big]\xi_0\\ -p\left[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2a_i^2.S\frac{\alpha^2\beta\gamma}{h^4}.u^2\right.\\ \left.+\Sigma a_i^2\left(\frac{25177}{16}S\frac{\alpha^2\beta\gamma}{h^4}-\frac{3211}{2}S\frac{\alpha^4\beta\gamma}{h^6}\right)u^4\right]\eta_0=0.\end{array}\right.$$

In diesen Gleichungen haben wir zugleich die Summation in Beziehung auf $i$ ausgeführt. Bei dieser Summation in Beziehung auf $i$ haben wir darauf Achtung gegeben, dafs nach der Richtung jeder der drei Krystallaxen die periodische Aenderung in der Constitution des Aethers im Allgemeinen sich nicht vollständig durch eine einzige periodische Condensation und Dilatation nach jener Richtung ausdrücken läfst, dafs sie vielmehr durch eine Summe solcher elementaren periodischen Aenderungen vorgestellt werden mufs. Die Summation in Beziehung auf $i$ haben wir in den obigen Gleichungen mit $\Sigma$ bezeichnet. In jenen Gleichungen bezieht sich also das Zeichen $S$ auf die drei verschiedenen Werthe von $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$ für ein selbes $i$, während das Zeichen $\Sigma$ sich auf alle verschiedenen $i$ bezieht [1]).

Die Gleichungen (13) sind nun zuletzt die Bewegungsgleichungen des Aethers in kubischen Krystallen nach der Briot'schen Theorie. Sie zeigen, dafs in kubischen Krystallen das Licht im Allgemeinen polarisirt seyn wird. Aus den drei Gleichungen (13) bekommen wir nämlich drei verschiedene Werthe für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der

1) In den Gleichungen (12) kommt $i$ nicht vor, weil wir auch in der ganzen vorhergehenden Rechnung $i$ der Bequemlichkeit wegen gleich Eins gesetzt haben. Um $i$ in die Gleichungen (12) wieder einzuführen, brauchen wir nur in jenen Gleichungen statt $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$, $i\alpha$, $i\beta$ und $i\gamma$, daher auch statt $h$, $ih$, und ferner statt $a$, $a_i$ $2u$ zu setzen. Nach dieser Wiedereinführung des $i$ läfst sich dann die Summation in Beziehung auf $i$ leicht ausführen.

Aethervibrationen im Krystalle, und drei bestimmte correspondirende Schwingungsrichtungen [1]).

Diese Polarisation braucht aber nicht sehr kräftig zu seyn, weil sie nur herrührt von den periodischen Ungleichheiten des Aethers, welche man als sehr klein ansehen darf. $a_i$ wird dann sehr klein seyn, und daher werden dann auch alle Glieder in den Bewegungsgleichungen, welche $a_i^2$ enthalten, nur sehr klein seyn und einen nur sehr geringen Einfluſs auf die sichtbare Erscheinung ausüben. Wir sehen ferner, daſs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit auch von der Wellenlänge abhängig ist, und mit dieser sich ändern wird [2]).

Damit wir aber bestimmen, ob diese Polarisation und Doppelbrechung in kubischen Krystallen nach der Theorie Briot's sichtbar seyn werde, werden wir einige besonderen Lagen der Wellenebene betrachten.

1. Die Wellenebene sey einer der Krystallaxen parallel.

In diesem Falle liegt unsere $x$-Axe oder die Normale der Wellenebene in der Ebene der beiden übrigen Krystallaxen. Weil ferner die Lage der Wellenebene nur von der Richtung der $x$-Axe abhängig ist, und die beiden übrigen Coordinatenaxen, welche in der Wellenebene liegen, übrigens in Bezug auf ihre Richtung ganz willkürlich gelassen sind, werden wir eine dieser Coordinatenaxen, z. B. die

1) Sey nämlich $w$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Aethervibrationen, und habe die zugehörende Schwingung die folgenden Componenten nach den Coordinaten:

$$\xi = Ae^{wz-st}$$
$$\eta = Be^{wz-st}$$
$$\zeta = Ce^{wz-t},$$

so bekommen wir für jede Lage der Wellenebene drei Werthe von $w^2$, und jeder dieser Werthe legt den Gröſsen $\frac{B}{A}$ und $\frac{C}{A}$, welche die Schwingungsrichtung bestimmen, bestimmte Werthe bei.

2) In den Ausdrücken für $w^2$ wird nämlich auch $u^2$, oder was dasselbe ist, $k^2$ vorkommen, und $k$ ist der Wellenlänge verkehrt proportional. Weil in unserem Falle $v = w = 0$ ist, so ist nämlich

$$k^2 = -(u^2+v^2+w^2) = -u^2.$$

z-Axe mit jener Krystallaxe zusammenfallen lassen, welche der Wellenebene parallel ist. Seyen die Richtungscosinusse dieser Krystallaxe $\alpha_1$, $\beta_1$, $\gamma_1$, so ist:

$$\alpha_1 = \beta_1 = 0, \quad \gamma_1 = h,$$

$\gamma_2 = \gamma_3 = 0$, $\alpha_2^2 + \beta_2^2 = \alpha_3^2 + \beta_3^2 = h^2$, $\alpha_3 = \beta_2$ und $\beta_3 = -\alpha_2$ und unsere Gleichungen (13) werden für diesen Fall:

$$(13^*)\quad \begin{cases} \Big[D_i^2 - p\Big(16 - \frac{279}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 + \frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . S\frac{\alpha^4}{h^4}\Big)u^2 \\ + p\Sigma a_i^2\Big(\frac{6353}{16} - \frac{35751}{16} . S\frac{\alpha^4}{h^4} + \frac{13663}{8} . S\frac{\alpha^6}{h^6}\Big)u^4\Big]\xi_0 \\ - p\Big[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 S\frac{\alpha^3\beta}{h^4} . u^2 \\ + \Sigma a_i^2\Big(\frac{32399}{16}S\frac{\alpha^5\beta}{h^4} - \frac{13663}{8}S\frac{\alpha^5\beta}{h^6}\Big)u^4\Big]\eta_0 = 0 \\ \Big[D_i^2 - p\Big(2 - 91h^2\Sigma i^2 a_i^2 + \frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . S\frac{\alpha^2\beta^2}{h^4}\Big)u^2 \\ + p\Sigma a_i^2\Big(\frac{1159}{8} - 16S\frac{\alpha^4}{h^4} - \frac{25177}{16} . S\frac{\alpha^2\beta^2}{h^4} \\ + \frac{3211}{2}S\frac{\alpha^4\beta^2}{h^6}\Big)u^4\Big]\eta_0 - p\Big[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . S\frac{\alpha^3\beta}{h^4} . u^2 \\ + \Sigma a_i^2\Big(\frac{27937}{16}S\frac{\alpha^3\beta}{h^4} - \frac{3211}{2}S\frac{\alpha^5\beta}{h^6}\Big)u^4\Big]\xi_0 = 0 \\ \Big[D_i^2 - p(2 - 91h^2\Sigma i^2 a_i^2)u^2 \\ + p\Sigma a_i^2\Big(\frac{1159}{8} - 16S\frac{\alpha^4}{h^4}\Big)u^4\Big]\zeta_0 = 0 \end{cases}$$

Aus der letzten dieser Gleichungen erhält man den folgenden Ausdruck

$$(14)\quad \omega^2 = p(2 - 91h^2\Sigma i^2 a_i^2) + p\Sigma a_i^2\Big(\frac{1159}{8} - 16S\frac{\alpha^4}{h^4}\Big)h^2$$

für das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer wahrhaft transversalen Schwingung, welche einer der Krystallaxen parallel ist. Man sieht hieraus, dafs die Gröfse der Dispersion und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Schwingungen von derselben Wellenlänge nicht für alle einer Krystallaxe parallelen Schwingungen ganz dieselben sind, sondern dafs sie sich etwas ändern, wenn die Wellenebene in Bezug auf die beiden anderen Krystallaxen ihre Lage ändert.

Die zweite transversale Schwingung wird, wie im allgemeinen Falle, auch in unserem Falle im Allgemeinen keine wahrhaft transversale Schwingung seyn, d. h. sie wird nicht gerade in der Wellenebene stattfinden.

Wir haben aber:

$$\alpha_3 = \beta_2 \text{ und } \beta_3 = -\alpha_2,$$

daher

$$S\frac{\alpha^4}{k^4} = \frac{\alpha_2^4 + \alpha_3^4}{k^4} = \frac{\alpha_2^4 + \beta_2^4}{k^4},$$

und ferner, weil $\alpha_2^2 + \beta_2^2 = k^2$ ist

$$\frac{\beta_2^4}{k^4} = \left(1 - \frac{\alpha_2^2}{k^2}\right)^2 = 1 - 2\frac{\alpha_2^2}{k^2} + \frac{\alpha^4}{k^4}.$$

$$S\frac{\alpha^4}{k^4} = 1 - 2\frac{\alpha_2^2}{k^2} + 2\frac{\alpha_2^4}{k^4} = 1 - 2\frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k^4}.$$

In derselben Weise findet man:

$$S\frac{\alpha^2\beta^2}{k^4} = \frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k_4}$$

$$S\frac{\alpha^6}{k^6} = 1 - 3\frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k^4}, \quad S\frac{\alpha^4\beta^2}{k^6} = \frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k^4}$$

$$S\frac{\alpha^3\beta}{k^4} = \frac{\alpha_2^3\beta_2}{k^4} + \frac{\alpha_3^3\beta_3}{k^4} = \frac{\alpha_2^3\beta_2 - \alpha_2\beta_2^3}{k^4} = \frac{\alpha_2\beta_2(\alpha_2^2 - \beta_2^2)}{k^4}$$

$$S\frac{\alpha^5\beta}{k^6} = \frac{\alpha_2^3\beta_2 - \alpha_2\beta_2^3}{k^6} = \frac{\alpha_2\beta_2(\alpha_2^4 - \beta_2^4)}{k^6} = \frac{\alpha_2\beta_2(\alpha_2^2 - \beta_2^2)}{k^4}.$$

Die Gleichungen (13ᵃ) können wir daher auch in folgender Form schreiben:

$$(13^b)\quad \begin{cases} \left[D_i^2 - p\left(16 - h^2\Sigma i^2 a_i^2\left(36 + 207\frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k^4}\right)\right)u^2 \right. \\ \left. - p\Sigma a_i^2\left(\frac{259}{2} + \frac{2619}{4}\frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k^4}\right)u^4\right]\xi_0 - p\left[\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 u^2 \right. \\ \left. + \frac{5073}{16}\Sigma a_i^2 . u^4\right]\frac{\alpha_2\beta_2(\alpha_2^2 - \beta_2^2)}{k^4}\eta_0 = 0 \\ \left[D_i^2 - p\left(2 - \left(91 - 207\frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k^4}\right)h^2\Sigma i^2 a_i\right)u^2 \right. \\ \left. + p\Sigma a_i^2\left(\frac{1031}{8} - \frac{12077}{8}\cdot\frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k^4}\right(u^4\left]\eta_0 - p\frac{207}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2 . u^2\right.\right. \\ \left. + \frac{2249}{16}\Sigma a_i^2 . u^4\right]\frac{\alpha_2\beta_2(\alpha_2^2 - \beta_2^2)}{k^4}\xi_0 = 0 \\ \left[D_i^2 - p(2 - 91h^2\Sigma i^2 a_i^2)u^2 \right. \\ \left. + p\Sigma a_i^2\left(\frac{1031}{8} - 32\frac{\alpha_2^2\beta_2^2}{k^4}\right)u^4\right]\zeta_0 = 0. \end{cases}$$

Nur in zwei Fällen werden alle die durch (13') bestimmten Schwingungen wahrhaft transversale und longitudinale Schwingungen seyn. Erstens, wenn entweder $\alpha_2$ oder $\beta_2$ gleich Null, und also $\beta_2$ oder $\alpha_2$ gleich $h$ sind, d. i. wenn die Normale der Wellenebene oder die $x$-Axe mit einer der Krystallaxen zusammenfällt. Beide transversalen Schwingungen sind in diesem Falle einer Krystallaxe parallel; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird für beide dieselbe seyn, und wird ausgedrückt werden durch die Formel:

$$(15)\quad \omega^2 = p(2 - 91 h^2 \Sigma i^2 a_i^2) + \frac{1031}{8} p h^2 \Sigma a_i^2.$$

Das Licht wird also nach der Richtung der Krystallaxen weder Polarisation noch Doppelbrechung erleiden.

Der zweite Fall, in welchem die durch (13') bestimmten Schwingungen wahrhaft transversale und longitudinale Schwingungen seyn werden, findet statt, wenn $\alpha_2^2 = \beta_2^2$ ist, d. i. wenn die Wellenebene mit jeder der beiden Krystallaxen, welchen sie nicht parallel ist, Winkel von 45° einschiefst. Dann ist $\alpha_2^2 = \beta_2^2 = \frac{h^2}{2}$, und die Ausdrücke für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden transversalen Schwingungen sind in diesem Falle die folgenden:
für die einer der Krystallaxen parallele Schwingung:

$$(16)\quad \omega^2 = p(2 - 91 h^2 \Sigma i^2 a_i^2) + \frac{1095}{8} p h^2 \Sigma a_i^2,$$

für die andere transversale Schwingung

$$(17)\quad \omega^2 = p\left(2 - \frac{157}{4} h^2 \Sigma i^2 a_i^2\right) - \frac{7953}{32} p h^2 \Sigma a_i^2.$$

Für diese Lage der Wellenebene sind zwar die beiden transversalen Schwingungen wahrhaft transversal, aber ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeiten sind verschieden.

Das in dieser Richtung durch den Krystall hindurchgegangene Licht wird daher im Allgemeinen Polarisation und Doppelbrechung zeigen müssen. Auch die Gröfse der Dispersion wird für die beiden Schwingungen verschieden seyn.

2. Die Normale der Wellenebene sey einer grofsen Diagonale des Krystalles entlang gerichtet.

In diesem Falle ist $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$, und daher weil $S\frac{\alpha^2}{h^2} = 1$ ist:

$$\frac{\alpha_1}{h} = \frac{\alpha_2}{h} = \frac{\alpha_3}{h} = \tfrac{1}{3}\sqrt{3}.$$

Dann ist also:

$$S\frac{\alpha^4}{h^4} = \frac{\alpha_1^2}{h^2} S\frac{\alpha^2}{h^2} = \frac{\alpha_1^2}{h^2} = \frac{1}{3}, \quad S\frac{\alpha^6}{h^6} = \frac{\alpha_1^4}{h^4} S\frac{\alpha^2}{h^2} = \frac{\alpha_1^4}{h^4} = \frac{1}{9},$$

$$S\frac{\alpha^2\beta^2}{h^4} = \frac{\alpha_1^2}{h^2} S\frac{\beta^2}{h^2} = \frac{\alpha_1^2}{h^2} = \frac{1}{3}, \quad S\frac{\alpha^2\gamma^2}{h^4} = \frac{1}{3},$$

$$S\frac{\alpha^4\beta^2}{h^6} = \frac{\alpha_1^4}{h^4} S\frac{\beta^2}{h^2} = \frac{\alpha_1^4}{h^4} = \frac{1}{9}, \quad S\frac{\alpha^4\gamma^2}{h^6} = \frac{1}{9},$$

$$S\frac{\alpha^3\beta}{h^4} = \frac{\alpha_1^2}{h^2} S\frac{\alpha\beta}{h^2} = 0, \qquad S\frac{\alpha^3\gamma}{h^4} = 0,$$

$$S\frac{\alpha^5\beta}{h^6} = \frac{\alpha_1^4}{h^4} S\frac{\alpha\beta}{h^2} = 0, \qquad S\frac{\alpha^5\gamma}{h^6} = 0,$$

$$S\frac{\alpha^3\beta\gamma}{h^4} = \frac{\alpha_1^2}{h^2} S\frac{\beta\gamma}{h^2} = 0, \qquad S\frac{\alpha^4\beta\gamma}{h^6} = \frac{\alpha_1^4}{h^4} S\frac{\beta\gamma}{h^2} = 0.$$

Unsere Gleichungen (13) werden also in diesem Falle die folgenden

$$(13') \begin{cases} \left[D_t^2 - p\left(16 - 105h^2\Sigma i^2 a_i^2\right)u^2 - \frac{11375}{72} p\,\Sigma a_i^2 . u^4\right]\xi_0 = 0 \\ \left[D_t^2 - p\left(2 - \frac{113}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2\right)u^2 - \frac{29749}{144} p\,\Sigma a_i . u^4\right]\eta_0 = 0 \\ \left[D_t^2 - p\left(2 - \frac{113}{2}h^2\Sigma i^2 a_i^2\right)u^2 - \frac{29749}{144} p\,\Sigma a_i^2 . u^4\right]\zeta_0 = 0 \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen können wir den folgenden Schlufs ziehen:

Das in der Richtung der grofsen Diagonalen durch den Krystall hindurchgegangene Licht wird weder Polarisation noch Doppelbrechung zeigen. Seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Krystalle wird gegeben durch die folgende Formel:

$$(18)\quad \omega^2 = p\left(2 - \frac{113}{2} h^2 \Sigma i^2 a_i^2\right) - \frac{29749}{144} p k^2 \Sigma a_i^2.$$

Wir bekommen also folgende Resultate. Wenn man die periodischen Ungleichheiten in der Constitution des Aethers in kubischen Krystallen in Betrachtung zieht, erhält man, wie bei amorphen Körpern, im Ausdrucke für das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes zwei neue Glieder: ein von der Wellenlänge unabhängiges Glied, und ein von der Wellenlänge abhängiges Glied. Beide diese Glieder haben verschiedene Werthe für die verschiedenen Schwingungsrichtungen und für die verschiedenen Lagen der Wellenebene. Nur in der Richtung der Axen und in jener der grofsen Diagonalen des Krystalles pflanzen sich die beiden transversalen Schwingungen mit derselben Geschwindigkeit fort; für alle anderen Richtungen ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für die beiden transversalen Schwingungen verschieden. Nur nach der Richtung der Axen und grofser Diagonalen des Krystalles wird das Licht daher weder polarisirt noch doppelt gebrochen werden. Nach allen anderen Richtungen dagegen wird es Polarisation und Doppelbrechung erleiden. Und diese Polarisation und Doppelbrechung wird sehr wohl sichtbar seyn müssen. Wir haben jedoch gefunden, dafs im Falle, wenn die Normale der Wellenebene in einer Ebene zweier Krystallaxen liegt, und den Winkel zwischen jenen Krystallaxen halbirt, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden transversalen Schwingungen durch die Gleichungen (16) und (17) ausgedrückt werden. Diese Gleichungen zeigen aber, dafs dieser Unterschied der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ziemlich grofs seyn wird, und gröfser ist als die Unterschiede der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten derselben Schwingung für verschiedene Wellenlängen[1]). Dieser Schlufs folgt aus dem Um-

1) Aus den Gleichungen (16) und (17) findet man für diesen Unterschied zwischen den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden transversalen Schwingungen:

$$p\left(\frac{207}{4} h^2 \Sigma i^2 a_i^2 - \frac{12333}{32} k^2 \Sigma a_i^2\right).$$

stande, dafs, wie schon im Anfange von mir gesagt ist, nach Briot $k^2$ sehr klein ist in Bezug auf $h^2$. Nach der Theorie Briot's wird man daher in kubischen Krystallen im Allgemeinen eine obgleich geringe, doch sehr wohl sichtbare Polarisation und Doppelbrechung des Lichtes erwarten müssen. Diefs stimmt aber, wie ich meine, nicht mit der Erfahrung überein.

Ferner zeigt unsere Gleichung (14), dafs die Gröfse der Dispersion für dieselbe Schwingungsrichtung nicht immer dieselbe ist, sondern bei einer Aenderung der Lage der Wellenebene zugleich eine gewisse Aenderung erleidet, was vielleicht nicht von der Erfahrung widerlegt wird, aber wenigstens gegen die gewöhnlich angenommene Meinung streitet.

Der wichtigste Beweis aber, das die Dispersionstheorie Briot's den Erscheinungen bei kubischen Krystallen nicht entspricht, ist der folgende. In den verschiedenen Ausdrücken (14) bis (18) für das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, hat das Glied, welches dem Quadrate der Wellenlänge verkehrt proportional ist, bald ein positives, bald ein negatives Vorzeichen. Selbst in den Ausdrücken (16) und (18) für die beiden transversalen Schwingungen, welche sich nach einer selben Richtung im Krystalle fortpflanzen können, ist das Vorzeichen dieses von der Wellenlänge abhängigen Gliedes verschieden. Diefs aber streitet ganz gegen die Erfahrung. Würden die vorhergehenden Formeln den Erscheinungen der Dispersion in kubischen Krystallen gut entsprechen, so hätte das Vorzeichen des Gliedes, welches dem Quadrate der Wellenlänge verkehrt proportional ist, immer negativ seyn müssen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der verschieden gefärbten Lichtwellen wird in kubischen Krystallen, wie in allen bekannten Körpern, mit der Zunahme der Wellenlänge zugleich gröfser werden müssen, und diefs erfordert, dafs das Vorzeichen des Gliedes, welches wir betrachten, immer negativ sey. Ein positives Vorzeichen würde jedoch andeuten, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes gröfser

wäre für kleine als für grofse Wellenlängen. Die Erfahrung lehrt aber, dafs nach allen Richtungen im Krystalle von den verschieden gefärbten Lichtstrahlen immer die rothen am wenigsten, die violetten am meisten gebrochen werden; man findet nicht, dafs bald die rothen, bald die violetten Lichtstrahlen am wenigsten gebrochen werden, was mit den Unterschieden im Vorzeichen des Gliedes, welches dem Quadrate der Wellenlänge verkehrt proportional ist, übereinkommen würde.

Die Dispersionstheorie Briot's genügt also nicht bei den kubischen Krystallen. Für die anderen homoëdrischen Krystalle würde dieser Unterschied zwischen Theorie und Erscheinungen wahrscheinlich noch gröfer seyn. Ich glaube daher behaupten zu dürfen, dafs die Briot'sche Dispersionstheorie nicht genügend ist, und dafs sie daher nicht die wahre Theorie seyn kann. Damit eine Theorie die wahre sey, mufs sie doch in allen Fällen eine gute Erklärung der Erscheinungen geben können.

Man würde aber vielleicht noch einwenden können, dafs meine Auffassung der periodischen Ungleichheiten des Aethers in kubischen Krystallen von der Wahrheit zu weit entfernt sey, als dafs ich durch die vorhergehende Analysis berechtigt wäre, die Dispersionstheorie Briot's eine nicht genügende zu nennen. Wir haben nämlich vorausgesetzt, dafs alle Aethermolecüle, welche sich in einer selben auf einer der Krystallaxen senkrechten Ebene befinden, nach der Richtung dieser Krystallaxe eine selbe Ortsänderung erleiden. Diefs stimmt wahrscheinlich auch nach der Briot'schen Theorie nicht ganz mit der Wahrheit überein. Wenn wir jedoch einen elementaren Kubus des Krystalles betrachten, d. h. den Raum von kubischer Form, dessen Eckpunkte von acht nächstanliegenden Stoffmolecülen eingenommen werden, und wenn wir ferner die Aethermolecüle betrachten, welche sich in einer selben zweier der Grenzflächen des elementaren Kubus parallelen Ebene befinden, so werden diese Aethermolecüle nicht alle dieselbe Wirkung von den Stoffmolecülen erleiden nach der Richtung der auf der genann-

ten Ebene senkrecht stehenden Krystallaxe. Man würde selbst meinen können, dafs die Aethermolecüle, welche sich nahe am Centrum eines elementaren Kubus befinden, fast gar nichts von der Wirkung der Stoffmolecüle in den Eckpunkten empfinden, und daher fast gar keine Ortsänderung erleiden würden. Damit diefs aber mit der Wahrheit übereinstimmte, würde man, wegen der äufserst geringen Gröfse eines elementaren Kubus, annehmen müssen, dafs die Wirkung zwischen Stoff und Aether sehr schnell abnähme mit der Zunahme der Entfernung zwischen den Stoff- und Aethermolecülen. Briot meint aber, dafs diese Wirkung dem Quadrate der Entfernung verkehrt proportional sey, und dafs sie daher gar nicht so sehr schnell abnehme, wenn die Entfernung gröfser wird. Ich meine daher auch, dafs, wenn man die Voraussetzungen Briot's über die Wirkung zwischen Stoff und Aether annimmt, die von mir vorausgesetzten periodischen Ungleichheiten in der Constitution des Aethers in kubischen Krystallen von den wahren Ungleichheiten nicht sehr verschieden seyn werden, und dafs ich zu meiner obigen Behauptung über die Briot'sche Dispersionstheorie wohl berechtigt war.

Wäre diese Meinung Briot's über die Wirkung zwischen Stoff und Aether aber nicht die wahre, so würde es vielleicht möglich seyn, die periodischen Ungleichheiten des Aethers in kubischen Krystallen in anderer Weise aufzufassen, wie wir gethan haben, und dann mit den Dispersionserscheinungen in kubischen Krystallen mehr übereinstimmende Formeln zu bekommen. Die von Briot gegebene Erklärung der Dispersion in amorphen Körpern mittelst der periodischen Ungleichheiten des Aethers würde bei dieser geänderten Annahme über die Wirkung zwischen Stoff und Aether ungeändert bleiben können, weil Briot in seiner Analysis die Annahme, dafs Stoff und Aether einander nach dem Gesetze Newton's anziehen, nicht benutzt. Man würde dann solche periodischen Ungleichheiten in der Constitution des Aethers in kubischen Krystallen annehmen müssen, welche durch eine gewisse Wirkung der

tessularisch geordneten Stoffmolecüle auf die Aethermolecüle erklärt werden können, und welche die Dispersionserscheinungen bestimmen, ohne zugleich ein wahrnehmbares Polarisations- und Doppelbrechungsvermögen hervorzurufen. Der Zustand des Aethers in kubischen Krystallen wird daher nur sehr wenig von dem isotropen Zustande verschieden seyn dürfen, und die Aethermolecüle werden eine nur sehr geringe krystallene oder regelmäfsige Anordnung besitzen dürfen. Ob es möglich seyn werde, eine Anordnung der Aethermolecüle zu erdenken, die den obigen Bedingungen entspricht, kann ich nicht entscheiden. Mit einer Anziehung zwischen Stoff und Aether im verkehrten Verhältnisse des Quadrates der Entfernung wird es gewifs nicht geschehen können.

Briot ist genöthigt anzunehmen, dafs die Wirkung zwischen Stoff und Aether nach dem Newton'schen Gesetze stattfindet, um den Einflufs der directen Einwirkung der Stoffmolecüle auf die schwingenden Aethermolecüle zu beseitigen, weil dieser Einflufs im Ausdrucke für das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes ein Glied hinzufügt, das dem Quadrate der Wellenlänge direct proportional ist, und daher zu gegen die Erfahrung streitenden Resultaten führt [1]). Nur durch die Briot'sche Annahme über die Wirkung zwischen Stoff und Aether wird dieser Einflufs für einen isotropen Aether genau Null. Nimmt man aber eine andere Wirkungsfunction für diese Wirkung an, so wird man, damit dieser Einflufs nicht merklich sey, annehmen müssen, dafs diese Wirkung äufserst gering sey. Um die Dispersion mittelst der periodischen Ungleichheiten zu erklären, müssen wir daher die Wirkungsfunction zwischen Stoff und Aether für die kleinen molecularen Abstände in solcher Weise wählen, dafs die directe Einwirkung der Stoffmolecüle auf die Aethermolecüle die Schwingung des Aethers nicht merklich modificire, und dafs dennoch die periodischen Ungleichheiten in der Constitution des Aethers grofs genug seyen um wahrnehmbare Dispersions-

1) Siehe seine *Essais*, *p.* 75.

erscheinungen zu veranlassen. Ob dieſs möglich seyn werde, ist für jetzt wohl noch nicht zu entscheiden, weil der Einfluſs, der von der directen Einwirkung der Stoffmolecüle auf die schwingenden Aethermolecüle herrührt, und jener, der aus den periodischen Ungleichheiten in der Constitution des Aethers entspringt, ihrer Gröſse nach nicht untereinander verglichen werden können. Man kann nämlich aus der Gröſse der Wirkung zwischen Stoff und Aether eie Gröſse der periodischen Ungleichheiten in der Constitution des Aethers nicht herleiten.

Gegen die Voraussetzung Briot's über die Wirkung zwischen Stoff und Aether würde man auch noch dieses anführen können. Wäre diese Wirkung dem Quadrate der Entfernung verkehrt proportional, so würde nothwendig, und dieſs gilt sowohl von amorphen als von krystallisirten Körpern, die Dichte des Aethers im Inneren und nahe am Centrum des Körpers gröſser seyn müssen als nahe an der Oberfläche. Dieſs würden die Lichterscheinungen anzeigen müssen, was aber, wie ich meine, nicht der Fall ist. Man wird nicht einwenden können, daſs dasselbe behauptet werden kann von den übrigen Stoffen, deren Theilchen auch, nach der allgemein angenommenen Meinung, einander anziehen mit einer Kraft, welche dem Quadrate der Entfernung verkehrt proportional ist. Auch hier beobachtet man nicht, daſs die Dichte im Innern des Körpers gröſser ist als nahe an der Oberfläche. Für die gegenseitige Wirkung zwischen den Stoffmolecülen gilt freilich das Newton'sche Gesetz für gröſsere Entfernungen, aber es gilt sehr wahrscheinlich nicht für die kleinen molecularen Abstände. Für die Wirkung zwischen Stoff und Aether nimmt man aber das Newton'sche Gesetz gerade für die kleinen molecularen Entfernungen an. Würde man das Newton'sche Gesetz für die Wirkung zwischen Stoff und Aether beibehalten wollen, so würde man, damit die Dichte des Aethers im Innern eines Körpers nicht merklich gröſser sey als nahe an der Oberfläche, entweder diese Wirkung zwischen Stoff und Aether der abstoſsenden Wirkung zwischen

den Aethermolecülen gegenüber als verschwindend klein annehmen müssen, oder man würde sie nur für sehr kleine Abstände zwischen den Stoff- und Aethermolecülen gelten lassen, und für etwas gröfsere Abstände eine andere Wirkungsfunction annehmen müssen. Diese letztere Voraussetzung haben wir dann auch bei unserer vorhergehenden Untersuchung schon stillschweigend gemacht.

Fassen wir noch einmal unsere im Vorigen erhaltenen Resultate zusammen. Sie sind folgende:

Die mittelst der periodischen Ungleichheiten in der Constitution des Aethers hergeleiteten Gesetze für die Fortpflanzung des Lichtes in kubischen Krystallen streiten gegen die in diesen Krystallen wahrgenommenen Lichterscheinungen, wenigstens wenn man sich jene periodischen Ungleichheiten durch eine anziehende Wirkung zwischen Stoff- und Aethermolecülen im verkehrten Verhältnisse des Quadrates der Entfernung veranlafst denkt. Diese Annahme über die Wirkung zwischen Stoff und Aether ist daher zu verwerfen, wenn man die Erklärung der Dispersion mittelst der periodischen Ungleichheiten des Aethers beibehalten will.

Es ist vielleicht möglich, aber für jetzt wenigstens nicht sehr wahrscheinlich, dafs man diese Wirkung durch eine andere Function ausdrücken kann, welche den Lichterscheinungen besser entspricht. Diese Wirkungsfunction wird aber so beschaffen seyn müssen, dafs der Einflufs der directen Einwirkung der Stoffmolecüle auf die schwingenden Aethermolecüle unmerklich sey, und dafs zugleich die periodischen Ungleichheiten in der Constitution des Aethers von ihr in solcher Weise bestimmt werden, dafs sie sowohl für amorphe als für krystallisirte Körper mit den Lichterscheinungen übereinstimmende Gesetze für die Fortpflanzung der Schwingungen veranlassen.

Amsterdam, Januar 1868.

## VI. *Ueber ein neues Photometer zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke;* von *Dr. Hermann Vogel.*

Behufs der Bestimmung der chemischen Lichtstärke bedienen sich Bunsen und Roscoe eines gesilberten weifsen Papiers, welches sie mit Hülfe eines Pendelapparates dem Lichte exponiren. Das Papier bräunt sich durch Wirkung des Lichtes und aus der Zeit, welche nöthig ist, eine bestimmte Färbung hervorzubringen, bestimmen sie die chemische Lichtstärke.

Dieses Instrument ist zu meteorologischen Observationen ganz vortrefflich brauchbar, weniger jedoch zu photographischen Arbeiten, welche, wie der Papierpositivprocefs, eine *längere Belichtungszeit* in Anspruch nehmen, innerhalb welcher die chemische Lichtstärke sich oft wesentlich ändert, so dafs die anfänglich gemachte Messung derselben *nicht* für die Bestimmung der Belichtungsdauer maafsgebend ist.

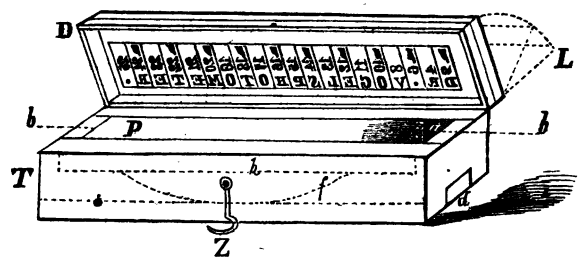
Aufserdem ist die leichte Veränderlichkeit des gesilberten Papiers (dasselbe mufs alle 24 Stunden frisch bereitet werden) von Uebelstand.

Diese Umstände veranlafsten mich zur Construction eines anderen Instrumentes, welches zunächst für photographische Zwecke bestimmt ist, jedoch auch zu wissenschaftlichen Beobachtungen geeignet seyn dürfte.

Dieses Instrument besteht im Wesentlichen 1) aus einer *halbdurchsichtigen Papier-Scale,* deren Durchsichtigkeit von einem Ende nach dem andern hin *gradweise abnimmt,* eine Scale, die leicht *gleichmäfsig* geliefert werden kann und 2) aus einem *lichtempfindlichen, wochenlang haltbaren Chromatpapier,* welches unter dieser Scale in ähnlicher Weise dem Lichte exponirt wird, wie ein Stück Silberpapier unter einem Negativ.

Das Chromatpapier wird durch Eintauchen von photographischem Rohpapier in eine Lösung von 1 Theil saurem

chromsaurem Kali in 30 Theile Wasser und nachfolgendes Trocknen hergestellt. Das trockne Papier wird in Streifen zerschnitten und damit das Photometerkästchen *T* angefüllt. Eine Feder *f* drückt die Streifen, wenn der Deckel *D* geschlossen ist, gegen die transparente Scale.




Bei der Exposition scheint das Licht durch die halbdurchsichtige Scale hindurch und *bräunt* den darunter liegenden Streifen. Diese Färbung schreitet von dem dünnen nach dem dicken Ende der Scale hin fort und um *so rascher, je stärker* das Licht ist. Um nun zu erkennen, wie weit die Lichtwirkung nach dem dicken Ende hin fortgeschritten sey, sind auf die Scale schwarze Zahlen und Zeichen aufgedruckt; *diese* lassen das Licht nicht durch und werden daher, wenn das Chromat-Papier ringsum afficirt ist, weifs auf braunem Grunde *sichtbar*.

Oeffnet man daher das Photometer bei Lampenlicht und beobachtet den Chromatpapierstreifen, *so erkennt man die Stelle, bis zu welcher die Lichtwirkung fortgeschritten ist, an der daselbst erschienenen Zahl.*

Das Instrument ist zunächst von Wichtigkeit für Herstellung der sogenannten photographischen *Pigmentbilder* oder *Kohlebilder*. Diese werden erzeugt, indem man einen schwarzen Bogen, der mit einer lichtempfindlichen Mischung von Leim, Bichromat und Farbe überzogen ist, unter einem photographischen Negativ dem Lichte exponirt.

Das Bild erscheint auf diesem Bogen nicht direct, sondern erst nach dem Eintauchen in heifses Wasser. Ist die Belichtungszeit nun nicht richtig getroffen, so ist das Bild

entweder zu flau oder zu intensiv, und dieser Fall tritt mit Rücksicht auf die aufserordentliche Veränderlichkeit der chemischen Lichtstärke sehr häufig ein.

Mit Hülfe des Photometers kann man aber leicht die normale Belichtungsdauer darstellen.

Man legt das Instrument gleichzeitig mit dem zu copirenden Negativ an das Licht und deckt das erste Drittel des Negativs, wenn das Instrument beispielsweise 10°, das zweite Drittel, wenn es 12°, das dritte, wenn es 14° zeigt. In dieser Weise sind die einzelnen Theile bis 12, 14, 16° copirt worden. Man *entwickelt* dann das Bild und sieht nach, welcher Theil die richtige Intensität zeigt. Der bei diesem Theil verwendete »*Copirgrad*« ist der richtige Copirgrad für das ganze Negativ.

Die Beobachtung der lichtempfindlichen Streifen geschieht bei dem Licht einer *hell brennenden Lampe.* Um die Augen vor der blendenden Wirkung der Strahlen zu schützen, versieht man die Lampe mit einem schwarzen Schirm.

Behufs einer neuen Beobachtung nimmt man den oberen afficirten Streifen heraus, so dafs der darunter liegende frei wird, und schliefst das Instrument.

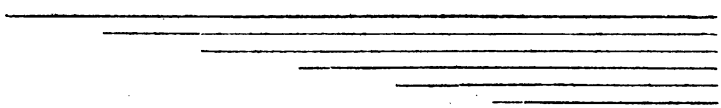
Dem Anschein nach ist die Scale dieses Instrumentes eine rein empirische. In Wirklichkeit stehen jedoch die Grade desselben in einem bestimmten mathematischen Verhältnisse zueinander.

Man denke sich eine Anzahl völlig gleicher transparenter Blätter eines *absolut homogenen* Materials, sey es Glas, Glimmer, Papier usw. usw., übereinander geschichtet, so wird offenbar das Licht beim Durchgange durch dieselben, theils durch Reflexion, theils durch Absorption eine Schwächung erleiden, die mit der Zahl der Schichten, welche es durchdrungen hat, zunimmt.

Nimmt man an, die Stärke des Lichts werde beim Durchdringen einer einzigen Schicht auf $\frac{1}{n}$ seiner ursprünglichen Intensität reducirt, so wird die Intensität nach Durchdringung der zweiten Schicht $= \frac{1}{n^2}$, nach Durchdringung der

dritten, vierten ... und $x$ten Schicht $\frac{1}{n^3}$, $\frac{1}{n^4}$, $\frac{1}{n^x}$ der ursprünglichen seyn.

Construirt man demnach ein terrassenförmiges Streifensystem beistehender Figur:



auf welches Licht von der Intensität = 1 fällt, so wird die Lichtintensität

unter dem ersten Streifen $= \frac{1}{n}$,

» » zweiten » $= \frac{1}{n^2}$,

» » dritten » $= \frac{1}{n^3}$,

» » vierten » $= \frac{1}{n^4}$,

» » $x$ten » $= \frac{1}{n^x}$ seyn.

*Die Lichtintensitäten unter diesem terrassenförmigen Streifensystem bilden demnach eine geometrische Reihe, in welcher die Schichtenzahlen die Exponenten sind.* Jetzt denke man sich unter diesen Streifen ein Stück lichtempfindliches Papier dem Lichte exponirt, so wird dieses sich offenbar bräunen, unter dem dünnsten Ende der Streifenlage zuerst, und diese Bräunung wird nach dem dicken Ende der Streifenlage hin fortschreiten und um so rascher, je stärker das Licht ist.

*Die Erfahrung hat nun gezeigt, dafs zur Hervorbringung einer noch sichtbaren Färbung schwächsten Grades, eine ganz bestimmte chemische Lichtquantität nöthig ist.*

Wird demnach ein lichtempfindlicher Streifen unter der transparenten Photometerscale exponirt, so wird derselbe an irgend einer Stelle, z. B. unter der Zahl 9, sich nicht eher sichtbar färben, als bis die bestimmte zur Hervorbringung einer sichtbaren Färbung nöthige chemische Lichtquan-

tität durch den Streifen hindurchgegangen ist. Da aber die Schwächung, welche das Licht beim Durchgange durch die Streifenlagen erleidet, je nach der Zahl derselben eine sehr verschiedene ist, so wird die Lichtquantität, welche *auf* das Streifensystem fallen mufs, um *nach* dem Durchgange durch letztere, noch eine sichtbare Wirkung zu äufsern, ebenso verschieden seyn, und wird die *auffallende* Lichtquantität um so gröfser seyn müssen, je gröfser *die Schwächung* ist, welche dasselbe beim Durchgange *durch* das Streifensystem erleidet.

Nun stehen die Schwächungen, welche das Licht beim Durchgange durch 1, 2, 3 ... $x$ Streifen erleidet, wie eben gezeigt, in dem Verhältnifs $n : n^2, n^3 \ldots n^x$. In demselben Verhältnifs werden demnach die auffallenden Lichtquantitäten stehen müssen, welche nöthig sind, um *unter* dem ersten, zweiten, dritten ... $x$ten Streifen eine sichtbare chemische Wirkung hervorzubringen.

Diese Wirkung offenbart sich aber durch das Erscheinen der aufgeschriebenen Grundzahlen 1, 2, 3, 4 ... $x$. Demnach stehen die *Lichtquantitäten,* welche durch das Erscheinen der einzelnen Gradzahlen angezeigt werden, in dem Verhältnifs $n$, $n^2$, $n^3$, $n^4 \ldots n^x$, d. h. *sie bilden eine geometrische Reihe, in welcher die Gradzahlen die Exponenten sind.*

Die Constante $n$ der Reihe liefse sich leicht für jede Photometerscale bestimmen, indem man in bestimmter Entfernung von dem Instrumente zwei verschiedene Quantitäten Magnesiumdraht abbrennt. Nimmt man an, dafs die dabei entwickelten Lichtmengen den Quantitäten $M$ und $M'$ des verbrannten Magnesiums proportional seyen, und sind ferner die durch diese Lichtmengen auf dem Chromatpapier zum Vorschein gekommenen Gradzahlen

$$g \text{ und } g'$$

so hat man die Proportion

$$M : M' = n^g : n^{g'}$$

$$\frac{M'}{M} = n^{(g'-g)}$$

woraus sich $n$ leicht berechnen läfst. Ueber die auf solche

Weise erlangten numerischen Resultate behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Aus dieser Theorie läfst sich aber eine wichtige Folgerung für die Praxis ziehen, die ich gleich hier anreihen will. Die Empfindlichkeit der photographischen Materialien ist nicht immer dieselbe. Braunes Pigmentpapier ist z. B. viel empfindlicher als schwarzes. In Folge dessen mufs für eine andere Papiersorte oft ein anderer Copirgrad genommen werden, um ein Bild von der richtigen Intensität zu erhalten. Dieses würde mühsame Neu-Versuche mit den verschiedenen Negativen nöthig machen, wenn man nicht auf Grund des oben entwickelten Gesetzes im Stande wäre, aus einem einzigen Versuche die Copirgrade für alle Negative zu berechnen. Ich setze voraus, dafs sämmtliche Copirgrade der Negative für eine bestimmte Papiersorte bekannt seyen. Dann hat man, um die Copirgrade für ein neues Papier zu finden, nur nöthig, eine einzige Probecopie mit dem neuen Papier und einem einzigen Negativ zu machen. Erfährt man durch diesen Versuch, dafs der Copirgrad für dieses neue Papier $= q$ ist, und ist ferner für das alte, bekannte Papier der Copirgrad desselben Negativs $= p$, so folgt daraus, dafs die Lichtquantitäten, welche nöthig sind, um nach demselben Negative auf den verschiedenen Papieren einen hinreichend intensiven Eindruck hervorzubringen, sich verhalten wie $n^p : n^q$, d. i. $= n^{q-p}$. Die Lichtquantität mufs demnach, um auf dem neuen Papier ein Bild zu fertigen, $n^{p-q}$ mal so grofs seyn, als bei dem alten.

Ist demnach der Copirgrad irgend eines andern Negativs für das alte Papier $= r$, die chemische Lichtmenge, welche aufgewendet wird, also $= n^r$, so ist die chemische Lichtmenge für das neue Papier, um nach demselben Negativ ein Bild zu erhalten $= n^r \times n^{p-q} = n^{r+(p-q)}$ und da die Exponenten von $n$ die Copirgrade bedeuten, so ist der Copirgrad $r = (p - q)$. *Man findet demnach die Copirgrade für sämmtliche Negative für das neue Papier, wenn man die Differenz der versuchsweise an einem einzigen Negativ be-*

*stimmten Copirgrade zu den bekannten Copirgraden (in Bezug auf altes Papier) der andern Negative addirt.*

---

## VII. *Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze und über Fluorescenzanalyse; von Dr. Friedrich Goppelsroeder.*

(Fortsetzung der früheren Untersuchung.)

(Der naturforschenden Gesellschaft in Basel in ihrer Sitzung vom 11ten März d. J. mitgetheilt.)

1. In diesen Annalen Bd. CXXXI, 1867, habe ich Mittheilung gemacht über eine äufserst intensiv grün fluorescirende Flüssigkeit, welche durch Auflösen des gelben Kubaholzthonerdelacks in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure oder durch Vermischen der alkoholischen, ätherischen oder wässerigen Auszüge des Kubaholzes mit einem Thonerdesalze gewonnen werden kann. Indem ich eine Reihe neuer Thatsachen hinzufüge, verweise ich auf jene erste Mittheilung.

Vor allem mufste ich die Frage entscheiden: welchem Bestandtheile des Kubaholzes die Eigenschaft zukomme, beim Zusammenkommen mit Thonerdesalzen zu fluoresciren. Ich stellte daher die beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes, das Morin und das Maclurin (die Moringerbsäure) in möglichst reinem Zustande dar, wozu ich mich der von Hlasiwetz und Pfaundler (Journal für praktische Chemie Bd. 90 und 94) beschriebenen Methode bediente. Geraspeltes Kubaholz aus der Farbholzextractfabrik des Hrn. R. Geigy in Basel wurde zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser ausgekocht; die filtrirten Auszüge wurden so stark eingedampft, dafs ihr Gewicht etwa halb so viel wie dasjenige des angewandten Kubaholzes betrug; der nach mehrtägigem Stehen gebildete gelbe Absatz wurde zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit Wasser aus-

gekocht. Das hierbei zurückgebliebene unreine Morin wurde mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthielt, zur Zersetzung der neben Morin vorhandenen Kalkverbindung erwärmt. Der auf ein Filter gebrachte, aus unreinem Morin bestehende, Rückstand wurde mit kaltem Wasser gewaschen und in heifsem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von Bleizuckerlösung und Bildung von Morinbleioxyd wurde durch die trübe und erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet; die filtrirte alkoholische Lösung des Morins war nur noch schwach gelb gefärbt. Aus der Lösung krystallisirten schwach gelblich gefärbte Morinkrystalle. Das Maclurin wurde aus der vom rohen Morin abfiltrirten Flüssigkeit gewonnen; indem diese bedeutend concentrirt wurde, schied sich nach der Abkühlung ein Theil des Maclurins aus. Durch Lösen in heifsem Wasser, Zusatz von Essigsäure und von möglichst viel Bleizuckerlösung, dann durch Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch die warme Flüssigkeit wurde der gröfste Theil der gefärbten Unreinigkeiten mit dem niederfallenden Schwefelblei aus der Lösung des Maclurins entfernt.

Hinsichtlich der bereits bekannten Eigenschaften des Morins und derjenigen des Maclurins verweise ich auf die Arbeiten von Delffs und Wagner, von Hlasiwetz und Pfaundler. Als die empfindlichste der bis jetzt bekannten Reactionen auf Morin lernte ich diejenige schätzen, welche sich auf dessen Ueberführung in Isomorin und weiter noch in Phloroglucin durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs gründet. Wie bekannt, löst man entweder Morin in ätznatronhaltigem Wasser und fügt Natriumamalgam hinzu, worauf man da, wo das Amalgam mit der Flüssigkeit in nächster Berührung steht, eine indigblaue, und da, wo sich diese blaue Flüssigkeit mit der übrigen gelben mischt, eine grüne Färbung wahrnimmt; oder man läfst das Amalgam auf eine alkoholische mit Salzsäure angesäuerte Morinlösung einwirken, wodurch schnell nach Einbringen des Amalgams die saure Flüssigkeit eine Purpurfärbung annimmt, dann nach und nach rothgelb, gelb und zuletzt gelblich wird. Ist die

Flüssigkeit gelblich geworden, so ist das Morin in Phloroglucin umgewandelt; wird aber die Einwirkung des Wasserstoffs dann schon unterbrochen, wenn die rothe Färbung am intensivsten ist, so hat man Isomorin. Als empfindliche Reactionen auf Maclurin kann ich die in Gerhardt's Lehrbuch der organischen Chemie angegebenen mit schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd, Kupfervitriol, essigsaurem Kupferoxyd, Goldchlorid, doppelchromsaurem Kali und Ferrocyankalium empfehlen.

2. Nach Darstellung der beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes in möglichst reinem Zustande stellte ich eine längere Reihe von Versuchen mit ihren Lösungen an, deren Hauptresultate ich hiermit in Kürze mittheile.

I. Verhalten des Morins.

Die alkoholische Lösung des reinen Morins fluorescirt nicht, weder im zerstreuten Tageslichte, noch im Magnesiumlichte, noch in der Geifsler'schen Röhre. Der mittelst einer Brennlinse in die im dunklen Zimmer aufgestellte Morinlösung geworfene Lichtkegel zeigte eine sehr geringe grünliche Färbung. Ebenso verhielten sich der aethyl- und methylalkoholische, sowie der aetherische Auszug des Kubaholzes, oder des Kubaholzextraktes.

Sobald aber die Morinlösung mit der Lösung eines Thonerdesalzes, zum Beispiel mit der des Alauns, der schwefelsauren oder essigsauren Thonerde, versetzt oder mit einem Kryställchen von Chloraluminium geschüttelt wird, entsteht jene intensive und schöne grüne Fluorescenz, welche ich an der Lösung des Kubaholzthonerdelacks in salzsäurehaltigem Alkohol beobachtet hatte. Beim Schütteln der Morinlösung mit Thonerdehydrat zeigt sich keine Fluorescenz; erst wenn einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden. Die Fluorescenz ist so intensiv, dafs sie noch bei höchst verdünnten Morinlösungen dem Auge sichtbar ist. Hierüber werde ich unter Ziffer 3) nähere Angaben machen.

Gegen andere Substanzen verhielt sich die Morinlösung wie folgt:

Beim Zusatze einer Lösung von Zinkvitriol des Handels zeigte sich grüne Fluorescenz, welche aber bei weitem nicht so schön wie die oben erwähnte und im Verhältnifs zu der durch reines Thonerdesalz erregten blofs eine schwache zu nennen war. Da ich Verdacht schöpfte, dafs der angewandte Zinkvitriol etwas Thonerde enthalten haben möchte, so bereitete ich das reine Salz durch Auflösen chemisch reinen Zinks in verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure und Krystallisation. Dasselbe erregte in der Morinlösung nur spurenweise Fluorescenz, welche durch Erhitzen weder zu- noch abnahm. Durch nachherigen Zusatz von Alaunlösung erschien die bekannte prächtige grüne Fluorescenz.

Wie Zinkvitriol des Handels verhielten sich Zinkacetat und Zinkchlorid.

Durch Zusatz von etwas Bleiacetatlösung entstand eine noch schwächere Fluorescenz als die durch Zinkvitriol erzeugte, durch einen gröfseren Zusatz gar keine, ja sogar bei nachherigem Zusatze von Thonerdeacetatlösung kam nur eine sehr schwache Fluorescenz zum Vorschein.

Zinnchlorürlösung bewirkte keine Fluorescenz, welche auch nach Zusatz einer Thonerdeacetatlösung ausblieb.

Quecksilberoxydulnitratlösung erzeugte sehr schwache gelbgrünliche Fluorescenz; nach Zusatz von Thonerdeacetatlösung und etwas Essigsäure entstand die gewöhnliche Fluorescenz.

Durch Kupfervitriol und Eisenchlorid entstand keine Fluorescenz, nach Zusatz von Alaun trat sie in schwächerem Grade wie gewöhnlich auf.

Salzsaure Beryllerde in wäfsriger Lösung bewirkte keine Fluorescenz; durch nachherigen Zusatz von Thonerdeacetatlösung kam sie zum Vorschein.

Durch salpetersauren Baryt, Chlorbarium, Chlorstrontium, salpetersauren Kalk, Chlorkalium, schwefelsaure Magnesia, verschiedene Kali-, Natron-, und Ammoniaksalze, durch die Haloïdverbindungen des Kaliums, Natriums und Ammoniums wurde nur spurenweise Fluorescenz erzeugt. Selbst bei Anwendung einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge dieser Stoffe

wurde bei weitem nicht die Fluorescenz wie durch einen einzigen Tropfen einer Thonerdesalzlösung hervorgebracht. Ein nachheriger Zusatz von Thonerdeacetatlösung bewirkte aber trotz der Anwesenheit der genannten Stoffe starke Fluorescenz von gewöhnlicher Farbe.

Die Säuren verhielten sich gegen Morinlösung wie folgt:

Durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure entstand keine, dann aber nach Zusatz von Alaunlösung trotz der Anwesenheit einer gröfseren Menge von Essigsäure ebenso starke Fluorescenz wie ohne Anwesenheit dieser Säure.

Ebenso bewirkte Salzsäure keine Fluorescenz; bei nachherigem Zusatze von Alaunlösung erschien dieselbe nur spurenweise, nach und nach aber gleich schön und intensiv wie ohne Gegenwart von Salzsäure.

Auch Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigten dieses Verhalten. Arsenige Säure bewirkte keine Fluorescenz; auf Zusatz von Alaun erschien sofort die gewöhnliche.

Borsäurelösung verursachte gelbe Fluorescenz mit grünlichem Stiche. Nach Zusatz von Alaun erschien die schöne grüne. Eine Lösung des Morins in Boraxlösung fluorescirte stark, eine solche in gewöhnlicher Natronphosphatlösung schwach.

Fluorwasserstoffsäure in concentrirter wässriger Lösung verursachte keine Fluorescenz; selbst nach Abstumpfung der Säure kam sie nicht zum Vorschein, weil durch die Fluorwasserstoffsäure das Morin zerstört wird.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkte starke dunkelgrüne Fluorescenz; da sie aber etwas Thonerde enthielt, so bin ich über die Ursache der Fluorescenzerregung noch im Ungewissen.

Oxalsäure verursachte keine Fluorescenz; nach Zusatz von Alaunlösung erschien die Fluorescenz zuerst nur wenig, dann aber nach einiger Zeit ebenso stark wie ohne Anwesenheit der Säure.

Wie Essigsäure verhält sich die Citronensäure. Die nach Zusatz von Alaunlösung entstehende Fluorescenz wird

aber bei Anwesenheit von viel Citronensäure erst nach einiger Zeit so stark wie ohne Gegenwart dieser Säure.

Pikrinsäure in alkoholischer Lösung bewirkte keine Fluorescenz; die durch Alaunlösung zum Vorschein kommende ist schwächer wie ohne Gegenwart von Pikrinsäure. Ameisensäure, rechte Camphersäure, Harnsäure, Hippursäure und Carbolsäure verursachten keine Fluorescenz; wohl aber trat dieselbe von normaler Stärke und Schönheit nach Alaunzusatz ein.

Die Aetzalkalien: Ammoniak, Kali und Natron bewirkten gelbe Fluorescenz, welche durch nachherigen Zusatz von Alaunlösung und Abstumpfung des Alkalis mit Salzsäure in die gewöhnliche grüne umgewandelt wurde. Die gelbe Fluorescenz erscheint namentlich stark beim Hineinhalten in den Brennpunkt einer Brennlinse; auch in der Geifsler'schen Röhre zeigt sie sich sehr schön, wenn auch weniger stark.

Die durch Thonerdesalze fluorescirend gewordene Morinlösung verhält sich bei nachherigem Zusatze anderer Stoffe so:

Durch Zusatz starker Essigsäure verliert sie nicht an Fluorescenz; diese verschwindet aber durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat und kommt nach Neutralisation wieder ebenso schön und intensiv wie vorher zum Vorschein. Selbst viel Salzsäure vermindert die Fluorescenz nicht.

Durch Zusatz von Bleiacetat- oder Bleinitratlösung und etwas Essigsäure geht die durch Thonerdeacetatlösung erregte Fluorescenz zum grofsen Theil verloren, durch genügenden Zusatz von Bleisalz verschwindet dieselbe fast ganz. Wird hernach das Blei mit Salzsäure als Chlorblei gefällt, so zeigt die davon abfiltrirte Flüssigkeit wieder die ursprünglich schöne Fluorescenz.

Durch Zusatz von Zinnchlorürlösung verschwindet je nach deren Menge die Fluorescenz entweder ganz oder zum Theil.

Durch Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum, Schwefelsaure Magnesia, Kali oder Natronsalze wird sie

nicht vermindert, wobei jedoch zu bemerken ist, dafs bei allen bisher beschriebenen Versuchen im zerstreuten Tageslichte beobachtet wurde, wobei, wie aus späteren Angaben erhellt, das Auge die Empfindlichkeit nicht besitzt, welche nöthig ist um geringe Unterschiede in der Stärke und im Tone der Fluorescenz wahrzunehmen. Ich werde nicht ermangeln, scharfe und einläfsliche Versuche anzustellen. Für jetzt mögen die erwähnten Resultate genügen, um zu beweisen, dafs die durch die genannten Stoffe in einer Morinlösung hervorgebrachte Fluorescenz hinsichtlich ihrer Stärke und Schönheit in keinem Verhältnifs zu derjenigen, welche Thonerdesalze hervorrufen, ja, dafs die durch Thonerdesalze erzeugte durch Zusatz der anderen Stoffe zum Theil oder ganz wieder aufgehoben wird.

Durch Kochen der mit essigsaurer Thonerdelösung in Fluorescenz versetzten Morinlösung entsteht ein gelber Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Thonerde mit Morin besteht; gleichzeitig geht die Fluorescenz verloren. Wird während des Kochens die sich verflüchtigende Essigsäure ersetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar und die Fluorescenz verschwindet nicht.

Oxydirende Agentien verhalten sich gegen Morinlösung folgendermaafsen:

Chromsäure bewirkt nicht Fluorescenz, aber dunklere Färbung; bei nachherigem Zusatze von Alaun tritt keine Fluorescenz ein. Die Chromsäure wandelt das Morin selbst bei starker Verdünnung und gewöhnlicher Temperatur durch Oxydation in andere Stoffe um.

Jodlösung zerstört die durch Thonerdesalze in einer Morinlösung erregte Fluorescenz, in Folge Oxydation.

Mit etwas Schwefelsäure vermischte Kalipermanganatlösung wurde bis zur Entfärbung mit Morinpulver geschüttelt. Die von dem durch Reduction der Uebermangansäure entstandenen Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit war farblos und ohne Spur von Fluorescenz; nach Neutralisation derselben mit Kalilösung und Vermischen mit Alaunlösung ent-

stand keine Spur von Fluorescenz, welche aber sofort nach Zusatz von Morin eintrat.

Als bei einem zweiten Versuche eine alkoholische Morinlösung mit Kalipermanganatlösung geschüttelt wurde, verschwand die rothe Färbung nach einiger Zeit; die Flüssigkeit war dann gelbbraun im durchscheinenden, hell, schmutzig grün, gelb im reflectirten zerstreuten Tageslichte, lebhafter fluorescirend im Magnesiumlichte und im Brennpunkte einer Linse, durch welche das Sonnenlicht concentrirt wurde.

Wird eine alkoholische Morinlösung mit Silbernitrat in der Kälte geschüttelt, so wird Silber ausgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit ist röthlich braun gelb im durchscheinenden, grünlich braungrau im reflectirten Lichte. Wird das Sonnenlicht durch eine Brennlinse darauf geworfen, so zeigt sich schön gelbe starke Fluorescenz. Ueber die Eigenschaft dieser neuen gelb fluorescirenden Substanz werde ich später Mittheilung machen. Jedenfalls ist dieselbe ein Product der Oxydation. Wird Morinlösung mit Silbernitratlösung erwärmt, so zeigt die vom Silberniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Fluorescenz, ist aber dunkler gefärbt. Hierbei bilden sich nicht fluorescirende Producte einer weiter geschrittenen Oxydation.

Ebenso wird das Morin durch Goldchloridlösung in eine gelbe fluorescirende Substanz verwandelt. Die durch Schönbein mittelst übermangansauren Kalis aus wäfsriger Brasilinlösung erhaltene gelbe fluorescirende Flüssigkeit erhielt ich ebenfalls bei Einwirkung von Goldchlorid auf Brasilinlösung, wie sich dieselbe überhaupt mit Hülfe oxydirender nicht zu heftig wirkender Agentien zu bilden scheint, worauf ich bei diesem Anlasse aufmerksam mache, indem wohl auch andere Chromogene aus Farbhölzern sich ähnlich wie Brasilin und Morin verhalten werden.

II. Verhalten des Maclurins.

Die wässerige Lösung des Maclurins zeigt weder im zerstreuten Tageslichte, noch in der Geifsler'schen Röhre, noch in dem durch eine Brennlinse concentrirten Magnesium-

oder Sonnenlichte beim Experimentiren in einem dunkeln Raume Fluorescenz; nach Zusatz von etwas Salzsäure und Alaunlösung zeigte sich weder im zerstreuten Tageslichte, noch im concentrirten Magnesiumlichte, in der Geifsler'schen Röhre hingegen und im concentrirten Sonnenlichte spurenweise Fluorescenz. Nach Zusatz von etwas Morin erschien die sehr schöne grüne Fluorescenz, so dafs, wie schon die Versuche mit den Auszügen des Kubaholzes dargethan haben, die Anwesenheit sogar von vielem Maclurin die Fluorescenz durch Spuren von Morin nicht zu verhindern vermag. Die in der Geifsler'schen Röhre und im concentrirten Sonnenlichte nach Zusatz von angesäuerter Alaunlösung zur Maclurinlösung beobachtete spurenweise Fluorescenz mag von Spuren von Morin herkommen, welche bei der jetzigen Darstellungsmethode des Maclurins wohl kaum davon abzutrennen sind. Die Trennung beider Körper beruht ja nur auf der ungleichen Löslichkeit derselben in Wasser, auf der ziemlich leichten Löslichkeit des Maclurins und auf der Schwerlöslichkeit des Morins. Bei solchen Trennungsmethoden der Körper wird von einer vollständigen Trennung derselben niemals die Rede seyn können; ein Gemenge, das aus Spuren von Morin und sehr viel Maclurin besteht, wird sich in Wasser vollständig auflösen. Die Massenwirkungen spielen in der Chemie und so namentlich auch bei allen unseren analytischen Arbeiten eine grofse Rolle und können namentlich bei quantitativen Analysen nicht genug erwogen werden. Aus denselben Gründen kann den Anfängern in der Analyse nicht genug anempfohlen werden bei Anwendung von Reagentien und sonstigen chemisch oder physikalisch wirkenden Mitteln hinsichtlich der angewandten Menge innerhalb der nöthigen Schranke zu bleiben, eine wesentliche Bedingung zum Gelingen der Arbeit.

Eine weniger sorgfältig gereinigte, etwas Morin enthalhaltende Maclurinlösung, welche längere Zeit bei Gegenwart von etwas Essigsäure in Porcellangefäfsen aufbewahrt worden war, also unter Umständen, wo sie etwas Thonerde,

wenn auch nur Spuren aufnehmen konnte, zeigte in der Geifsler'schen Röhre schon für sich allein längs dem elektrischen Lichtfaden einen grünen Rand, und eine deutliche grüne Färbung des oberen Randes der Flüssigkeit. Eine durch Morin und Thonerde verunreinigte Maclurinlösung zeigt also für sich allein schon Fluorescenz. In einer solchen nicht genügend gereinigten morinhaltigen Maclurinlösung erscheint dann auf Zusatz von Alaunlösung eine schon im zerstreuten Tageslichte sichtbare, schöne, grüne Fluorescenz.

3. *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Morinlösung, bei welchem noch durch Zusatz von Thonerdesalzlösungen die Fluorescenz zum Vorschein kommt, und über die Anwendbarkeit der Thonerdesalze zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Morin.*

Die an einem Gemische von Thonerdesalzlösung mit Morinlösung beobachtete Fluorescenz erscheint schon bei aufserordentlicher Verdünnung der Morinlösung, worüber die nachfolgenden, einer längeren Versuchsreihe entnommenen und in einer Tabelle zusammengestellten Resultate Aufschlufs ertheilen. Die mit Thonerdesalzlösungen versetzten Morinlösungen wurden bei den verschiedenen Versuchsreihen auf verschiedene Arten, und zwar durch zerstreutes Tageslicht, durch concentrirtes Sonnenlicht, durch concentrirtes Magnesiumlicht und in der Geifsler'schen Röhre beleuchtet.

Zu der Versuchsreihe No. I wurden je 20 CC. Morinlösung angewandt und mit einer genügenden Menge der Thonerdesalzlösung versetzt; die in kleinen Reagensgläsern befindliche Flüssigkeit wurde im zerstreuten Tageslichte beobachtet. Bei der Versuchsreihe No. II wurde in einer kleinen Geifsler'schen Röhre nach Zusatz des Thonerdesalzes beleuchtet. Zur Beobachtung des oberen Randes der Flüssigkeit ist es nöthig, die senkrecht stehende Röhre nicht ganz zu füllen. Schon bei Anwendung eines Cubikcentimeters lassen sich die aufgezählten Resultate erzielen.

Bei Versuchsreihe No. III wurden je 100 CC. der mit Thonerdesalzlösung versetzten Morinlösung in Cylinder von der Gröfse der Quevenne'schen Crêmometer gefüllt,

welche auf einem schwarzen Tische und vor einer schwarzen Wand aufgestellt wurden. Die Flüssigkeit wurde sowohl von der Seite, als auch von oben betrachtet. Noch besser stellt man die Cylinder in einen schwarzen Kasten und läfst das Sonnenlicht durch eine Oeffnung auf die Flüssigkeit fallen, indem man von oben beobachtet.

Bei Versuchsreihe No. IV wurde dieselbe Menge Morinlösung wie bei No. III angewandt, das Sonnenlicht wurde aber mit Hülfe einer Brennlinse concentrirt und die Färbung des in die Flüssigkeit geworfenen Lichtkegels beobachtet. Das Auge wurde vor dem directen Sonnenlichte geschützt. Auch hier leistet der schwarze Kasten vortreffliche Dienste, kann jedoch gar wohl entbehrt werden.

Bei Versuchsreihe No. V wurde mit Magnesiumlicht beleuchtet. Entweder brennt man im dunklen Zimmer vor der betreffenden Flüssigkeit einen Magnesiumdraht ab und beobachtet die über und vor einer schwarzen Fläche stehende Flüssigkeitsschicht sowohl von der Seite als auch von oben, oder man bedient sich, was weit mehr zu empfehlen ist, der von den Photographen angewandten Magnesiumlampe, durch deren Schirm das Licht nach einer bestimmten Richtung geworfen wird. Durch eine Brennlinse concentrirt man dasselbe und stellt im Brennpunkte die zu untersuchende Morinlösung auf. Vor diese kann man noch ein Kobaltglas halten. Auch hier bedient man sich mit Vortheil eines schwarzen Kastens.

(Hier folgt die Tabelle.)

| | No. IV. | No. V. |
|---|---|---|
| | 100 Cubikcentimeter Morinlösung angewandt. Concentrirtes Sonnenlicht angewandt; die Färbung des Lichtkegels beobachtet. | Magnesiumlicht angewandt. |
| 1) | Sehr starke Fluorescenz, schön grüner Lichtkegel. | Sehr starke Fluorescenz, schön grüner Lichtkegel. |
| 2) | Lebhafte Fluorescenz, wenn auch geringer wie bei 1). | Lebhafte Fluorescenz, wenn auch geringer wie bei 1). |
| 3) | Sehr deutlich grüner Lichtkegel. | Sehr deutliche Fluorescenz. |
| 4) | Deutlich grüner Lichtkegel. | Schon nach 4 Minuten sichtbare Fluorescenz. |

grüne Färbung im reflectirten Lichte nach Verlauf von 8 Minuten. Bei einer dreimal höheren Schicht (Versuchs-

Aus diesen Angaben erhellt, von welcher Intensität die in Morinlösung durch Thonerdesalze hervorgerufene Fluorescenz ist. Wenn nur ein einziges Cubikcentimeter Flüssigkeit mit einem Gehalte von nur $\frac{1}{6000}$ Milligramm Morin in Untersuchung genommen wird, so beobachtet man beim Hineinwerfen des durch eine Brennlinse concentrirten Sonnen- oder Magnesiumlichtes in die in einem dunklen Raume stehende Flüssigkeit eine grünliche Färbung. Weiter geht für mein Auge die Empfindlichkeit nicht; bei einer Verdünnung von $\frac{1}{5000,000}$ kann über die grüne Färbung des Lichtkegels gar kein Zweifel walten.

Wenn das Sonnenlicht zur Verfügung steht, so ist die so sehr empfindliche Methode No. IV die einfachste, um die Fluorescenz zu beobachten; natürlich mufs möglichst alles nicht von der Flüssigkeit reflectirte Licht vom Auge ferne gehalten werden. Bei Mangel an directem Sonnenlichte ist Magnesiumlicht anzuempfehlen, namentlich wenn eine Photographenlampe und eine Brennlinse angewandt werden. Eine vor der im Brennpunkte aufgestellten Flüssigkeit eingeschaltete kobaltblaue Glasplatte thut gute Dienste. In der Geifsler'schen Röhre zeigt sich die Fluorescenz besonders schön. Die in Versuchsreihe II damit erhaltenen Fluorescenzerscheinungen wären noch auffallender und schöner gewesen, wenn in einem schwarz ausgekleideten und nicht in einem weifsgegypsten Zimmer experimentirt worden wäre.

Schon bei blofser Betrachtung im zerstreuten Tageslichte läfst sich bei einer nur 3 Zoll hohen in einem Reagensgläschen befindlichen Schicht Morinlösung sofort nach deren Vermischen mit Thonerdesalzlösung bei $\frac{1}{1000,000}$ Gehalt an Morin die grüne Fluorescenz, wenn auch in schwachem Grade, wahrnehmen; bei $\frac{1}{3000,000}$ Gehalt zeigt sich deutlich grüne Färbung im reflectirten Lichte nach Verlauf von 8 Minuten. Bei einer dreimal höheren Schicht (Versuchs-

reihe III) läfst sich sogar bei nur $\frac{1}{4000,000}$ Gehalt eine Spur von Fluorescenz wahrnehmen.

4. *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Thonerdelösung, bei welchem noch durch Zusatz von Morinlösung die Fluorescenz zum Vorschein kommt, und über die Anwendbarkeit des Morins zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Thonerde.*

Bei Anwendung von je 100 CC. der verdünnten in Cylindern von der Gröfse der Quevenne'schen Crêmometer befindlichen Alaunlösung zeigte sich nach Beimischung von je *ein* CC. Morinlösung bei einem Gehalte von $\frac{1}{20,000}$ Alaun sofort lebhafte grüne, bei $\frac{1}{40,000}$ etwas schwächere, bei $\frac{1}{50,000}$ schwache Fluorescenz. Bei Anwendung eines einzigen Cubikcentimeters Alaunlösung beobachtete ich, indem die Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen sich befand, bei einem Gehalte von $\frac{1}{10,000}$ (0,00012 Grm. Alaun in 1 CC.) im blofsen zerstreuten Tageslichte deutliche grüne Fluorescenz, bei Anwendung eines Brennglases einen sehr deutlichen grünen Lichtkegel. Beim Ausgiefsen der Flüssigkeit zeigte selbst der dünne Strahl Fluorescenz; bei $\frac{1}{20,000}$ deutliche grüne Fluorescenz im zerstreuten Tageslichte und sehr deutlich grüner Lichtkegel bei Anwendung eines Brennglases; bei $\frac{1}{40,000}$ schwache aber deutliche Fluorescenz; bei $\frac{1}{80,000}$ nur bei Anwendung eines Brennglases eine Spur von Fluorescenz.

Nun enthalten 474,37 Gewichtstheile Alaun 51,26 Gewichtstheile Thonerde. Bei der Verdünnung der Alaunlösung von 1 Theil Alaun mit 50,000 Theilen Wasser enthielt 1 CC. derselben nur 0,00002 Grm. Alaun und darin sind nur 0,0000021 Grm. $= \frac{1}{500}$ Milligrm. Thonerde enthalten.

Wie aus den mitgetheilten Resultaten hervorgeht, lassen sich aber noch kleinere Mengen Thonerde bei Anwendung

von nur 1 CC. Flüssigkeit an einer zwar sehr schwachen Fluorescenz erkennen.

Rückblick.

I. Die thonerdefreien, alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Kubaholzes (*morus tinctoria*) fluoresciren nicht. Wenn sie aber unter Zusatz einer Säure mit einem löslichen Thonerdesalze versetzt werden, so erscheint prachtvoll grüne Fluorescenz. Der aus dem Auszuge des Kubaholzes durch ein Thonerdesalz unter Abstumpfung dessen Säure erhaltene gelbe Niederschlag, der sogenannte Kubaholzthonerdelack, löst sich in salzsäurehaltendem Alkohol zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Flüssigkeit auf. Zu Vorlesungsversuchen eignet sich dieses Präparat wegen der Schönheit und Intensität der Fluorescenz ganz besonders, auch wegen des geringen Preises selbst gröfser, aus jeder chemischen Farbfabrik zu erhaltenden Massen.

II. Die Lösungen der beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes, des Morins und des Maclurins (der Moringerbsäure), fluoresciren für sich allein nicht. Wenn aber die Lösung des Morins mit etwas Thonerdesalzlösung vermischt wird, so tritt die unter I erwähnte prachtvoll grüne intensive Fluorescenz auf. Die Lösung des reinen Maclurins zeigt dieses Verhalten nicht; wenn sie aber nur Spuren von Morin enthält, so fluorescirt sie nach Zusatz von Thonerdesalz. Eine Morinlösung, welche etwas Thonerde in sich aufgenommen hatte, zeigt für sich allein schon Fluorescenz.

III *a*. Die empfindlichste Methode, um in höchst verdünnten Lösungen das Morin nachzuweisen, ist die: dafs man nach Zusatz von etwas Thonerdesalzlösung den durch eine Brennlinse in die Flüssigkeit geworfenen Lichtkegel beobachtet. $\frac{1}{6000}$ Milligramm Morin, gelöst in 1 CC. verdünnten Alkohols, kann an der grünen Färbung des Lichtkegels erkannt werden.

*b*. Die empfindlichste Methode, um Spuren von Thonerde nachzuweisen, ist die: dafs man zu deren Lösung etwas Morinlösung setzt und dann auf gleiche Weise wie bei *a*

verfährt. Noch $\frac{1}{600}$ Milligramm Thonerde, in 1 CC. Wasser als Salz gelöst, liefs sich an der grünen Fluorescenz entdecken.

IV. Die durch Vermischung der Lösungen anderer Metallsalze mit Morinlösung oder umgekehrt erzeugte grüne Fluorescenz ist im Vergleich zu der beim Zusammenkommen von Morin und Thonerdesalzen auftretenden, eine geringe oder nur spurenweise zu nennen, und dürfte möglicherweise von kleinen Mengen oder blofsen Spuren von auf die oder jene Weise aufgenommener Thonderde herrühren. Schon schwach saure Flüssigkeiten möchten im Stande seyn, beim längeren Aufbewahren in Glas- und namentlich in Porcellangefäfsen Thonerde hieraus aufzulösen, deren Gegenwart bei nur sehr geringen Mengen durch die gewöhnliche Analyse nicht, nach Zusatz aber von Morinlösung durch die grüne Fluorescenz sich kund giebt. Indessen kommt hier in Betracht, dafs die durch Thonerdesalze erzeugte Fluorescenz durch geringeren oder gröfseren Zusatz gewisser Metallsalzlösungen vermindert oder ganz aufgehoben werden kann. Sollte sich durch fernere Versuche mit selbst präparirten chemisch reinen Stoffen die Thatsache herausstellen, dafs die grüne Fluorescenz nur durch Thonerdesalze erregt werden kann, so wäre damit nicht gesagt, dafs auf solche Weise Spuren von Thonerde in jeder beliebigen Mischung mit anderen Stoffen nachgewiesen werden können, da ja die Anwesenheit anderer Stoffe die Erscheinung der Fluorescenz zum Theil oder ganz verhindern kann.

Wichtig scheint mir die Thatsache zu seyn, dafs Kalk-, Baryt-, Strontian-, Magnesia-, Beryllerde-, Kali-, Natron- und Ammoniaksalze, so wie gewisse Mineralsäuren, ferner auch organische Stoffe, wie zum Beispiel Maclurin usw., nach meinen bisherigen Beobachtungen die hier besprochene Fluorescenz nicht verhindern, sondern ihr Auftreten höchstens verzögern. Da aber in manchen Fällen der Analytiker bei Untersuchung von Gemischen oder chemischen Verbindungen auf ihre einzelnen Bestandtheile diese so viel wie möglich

in gewisse Klassen und Gruppen trennen mufs, ehe er die einzelnen Stoffe nachzuweisen im Stande ist, so kann auch hier eine Beeinflussung durch die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalle von vornherein unmöglich gemacht werden. Von organischen Stoffen ist die Thonerde, wie jede feuerfeste unorganische Substanz, durch Glühen an der Luft zu befreien.

Das hier mitgetheilte Mittel, um höchst geringe Spuren von Thonerde zu entdecken, ist unstreitig von Wichtigkeit für den Mineralogen und Geognosten, wohl auch für den Thier- und Pflanzenphysiologen. Den physikalisch-chemischen Reactionen kann nicht genug Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Indem ich auf eine neue Methode der Nachweisung des Morins und namentlich der Thonerde aufmerksam mache, spreche ich die Ueberzeugung aus, dafs dieser Fall nicht vereinzelt bleiben wird, sondern dafs wir an einer Reihe organischer und unorganischer Substanzen dieselbe Eigenschaft beobachten werden: »nach Zusammenkommen mit anderen Substanzen, nicht aber für sich allein, Fluorescenz zu zeigen«.

Ferneren Versuchen bleibt es vorbehalten darüber zu entscheiden, ob auch in forensischer Hinsicht wichtige Stoffe diese Eigenschaft besitzen; es wäre diefs von hoher Wichtigkeit für die chemische Toxikologie und gerichtliche Chemie, namentlich da unwägbare Spuren von Substanz durch die Fluorescenzanalyse nachgewiesen werden können (ich denke an Reste leicht veränderlicher Gifte).

V. Indem ich beim Zusammenmischen von Thonerde- und Morinlösungen die Erscheinung der Fluorescenz beobachtete, drängte sich mir die Frage auf: »auf welche Weise wirken diese Stoffe aufeinander ein, haben wir es hier blofs mit einer physikalischen oder mit einer chemisch-physikalischen Erscheinung zu thun?« Nach dem Resultate meiner bisherigen Versuche scheint das letztere der Fall zu seyn. Kleine Mengen von Thonerdesalzlösung verursachen in einer verdünnten Morinlösung eine nicht geringere Fluorescenz

wie in einer concentrirten und umgekehrt; setzt man aber zur letzteren eine weitere entsprechende Menge Thonerdesalzlösung, so erscheint eine im Verhältnisse stärkere Fluorescenz. Es bildet sich Morinthonerde, welcher die Fluorescenzerscheinung zuzuschreiben ist.

VI. Durch gewisse oxydirende Agentien, wie zum Beispiel durch salpetersaures Silberoxyd, wird das Morin in eine gelb fluorescirende Substanz verwandelt. Die Silberlösung mufs in der Kälte mit der Morinlösung geschüttelt werden, wobei sehr rasch Silber ausgeschieden wird und die gelbe Fluorescenz sehr schnell sich zeigt. Beim Erwärmen der Morinlösung mit der Silberlösung tritt die gelbe Fluorescenz nicht auf, wohl aber werden weitere Oxydationsproducte gebildet, welche die Erscheinung der Fluorescenz nicht zeigen. Will man die gelbe fluorescirende Substanz längere Zeit hindurch aufbewahren, so mufs das überschüssige Silbersalz entfernt werden, indem sonst namentlich bei Einwirkung des Sonnenlichts die gelbe fluorescirende Substanz zerstört, respective weiter oxydirt wird, noch schneller beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Beim Zusammenbringen der Morinlösung mit Aetzkali oder Aetznatron wird die Flüssigkeit gelb fluorescirend.

Ueber die in beiden Fällen stattfindende chemische Umwandlung des Morins und über die chemische Beschaffenheit der auf beiden Wegen erhaltenen, gelb fluorescirenden Substanzen werde ich später Mittheilungen machen, sowie über weitere damit im Zusammenhange stehende Thatsachen. Ich habe Grund die Vermuthung auszusprechen, dafs auch Bestandtheile anderer Farbhölzer ähnlich wie Morin unter passenden Umständen in fluorescirende Producte umgewandelt werden und ähnlich wie Morin eine Anwendung bei der *Fluorescenzanalyse* finden können.

Ich hoffe möglichst bald über die nach verschiedenen Richtungen hin weiter ausgedehnten Versuche berichten zu können.

An die in der Basler naturforschenden Gesellschaft gehaltenen beiden Vorträge, an welche ich Versuche mit dem

Magnesiumlichte und mit der Geifsler'schen Röhre zur Bestätigung des Gesagten anreihte, knüpfte sich eine längere Discussion, aus welcher ich die Bemerkung des Hrn. Prof. Fritz Burckhardt hervorhebe, dafs schon Robert Boyle sich der einzigen damals bekannten fluorescirenden Substanz, nämlich des Aufgusses von *lignum nephriticum*, zu chemischen Zwecken bedient habe, indem er als *sauer* die Körper ansah, durch deren Einwirkung die Fluorescenz aufhöre, als *alkalisch* aber die, durch deren Einwirkung die Fluorescenz wieder hergestellt werde. (Siehe Boyle, *Experim. et considerat. de Coloribus Pars III, Exp. X* und besonders *Corollarium Exp. X*).

Hrn. Prof. W. Hagenbach, welcher die Güte hatte eine Geifsler'sche Röhre und den Rühmkorff'schen Apparat aus der unter seiner Obhut stehenden physikalischen Sammlung zur Verfügung zu stellen, und mit welchem ich die Versuche mit der Geifsler'schen Röhre angestellt habe, sage ich hiermit nochmals für die gehabte Mühe meinen besten Dank.

Basel, im März 1868.

## VIII. *Eine neue Eigenschaft des Wollaston'schen Spiegelprismas; von C. M. Bauernfeind.*

Das Prisma der *Camera lucida*, dessen senkrechter Querschnitt $ABCB'$ (Fig. 1, Taf. II) der vierte Theil eines regelmäfsigen Achtecks mit den Winkeln $A=90°$, $B=B'=67°,5$ und $C=135°$ ist, lenkt bekanntlich einen Lichtstrahl ($D5$), der an einer Kathetenfläche ein- und an der anderen austritt, durch zwei Brechungen und ebenso viele vollständige innere Reflexionen um einen rechten Winkel ($DEF$) ab.

Diese Eigenschaft hat man früher blofs für graphische Zwecke benutzt, bis sie in Folge meiner auf den Nachweis, dafs der Einfallswinkel $\varepsilon$ des Strahls $DE$ nicht Null zu seyn

braucht, gestützten Empfehlung seit dem Jahre 1851 vielfach für Vermessungsarbeiten, nämlich zur Absteckung von Senkrechten, angewendet wurde.

Kürzlich fand ich durch Beobachtung und Rechnung, dafs sich mit dem Wollaston'schen Prisma auch Winkel von 45° abstecken lassen, wodurch es möglich wird, die Ordinaten, welche zur Aufnahme krummer Linien dienen, auf dem Felde in die Abscissenaxe umzulegen und in dieser gleichzeitig mit den Abscissen selbst zu messen.

Tritt nämlich ein Lichtstrahl $PQ$ bei $o$ (Fig. 1, Taf. II) so in das Prisma, dafs er in einer senkrechten Querschnittsebene desselben liegt, so wird er in dieser Ebene ($ABCB'$) bei den Punkten 1, 2, 3, 4 entweder theilweise oder vollständig zurückgeworfen und gelangt bei $o'$ in der Richtung $o'P^0$, welche mit der des einfallenden Strahls den Winkel $\psi = PQP^0$ bildet, in das Auge, welches in der Richtung $Po'Q$ ein Bild $P'$ des leuchtenden Punkts $P$ erblickt, das vom Gegenstand um den Winkel $PQP' = 180^0 - \psi$ absteht.

Es läfst sich leicht beweisen, dafs der Winkel $PQP^0 = 45^0$ und folglich $PQP' = 135^0$ ist. Denn wenn

$\varepsilon$ den Einfallswinkel des Strahls $Po$,
$\varepsilon'$ » Austrittswinkel desselben ($P^0o'l'$),
$(o)$ » Brechungswinkel für $Po$ bei $o$,
$(o')$ » zu $\varepsilon'$ gehörigen Brechungswinkel bei $o'$,
(1) » Reflexionswinkel bei 1, (2) den bei 2 usw.
$\varphi$ » Neigungswinkel von 22°,5 der Seite $BC$ gegen $AB'$, also
$3\varphi$ den Winkel $B = B' = 67^0,5$ und
$4\varphi$ » rechten Winkel bei $A$

bezeichnet, so finden nach Fig. 1, Taf. II folgende leicht zu bildende Gleichungen statt:

$$\varphi = (o) + (1)$$
$$(1) + \varphi = (2)$$
$$(2) + (3) = 3\varphi$$
$$4\varphi = (3) + (4)$$
$$(4) + (o)' = 3\varphi.$$

Addirt man dieselben, so folgt sofort daraus

$$(o)' = (o)$$

und wegen des durch die Gleichungen

$$\sin \varepsilon' = n \sin (o)'$$
$$\sin \varepsilon = n \sin (o)$$

ausgedrückten Brechungsgesetzes:

$$\varepsilon' = \varepsilon.$$

Weiter lehrt die Figur, dafs der Winkel

$$\psi = 44^0 + \varepsilon - \varepsilon'$$

und wegen der Gleichheit von $\varepsilon$ und $\varepsilon'$

$$\psi = 45^0 \text{ und } PQP' = 135^0$$

ist, was zu beweisen war.

Da die Winkel $\varepsilon$ und $\varepsilon'$ in dem Ausdrucke für $\psi$ verschwinden, so können dieselben innerhalb gewisser Gränzen eine beliebige Gröfse haben, d. h. das Prisma läfst sich um seine Axe drehen, ohne dafs das Bild $P'$ seine Lage ändert. Da ferner $(o)' = (o)$ und $\varepsilon' = \varepsilon$, so wird der bei $o$ entstandene und durch alle Reflexionen nicht veränderte Dispersionswinkel bei $o'$ wieder aufgehoben, und es ist folglich das Bild $P'$ farblos. Und da endlich die Zahl der inneren Reflexionen eine gerade ist, also alle von dem Gegenstand ausgehenden Lichtstrahlen um gleiche Winkel abgelenkt werden, so hat das Bild die Stellung des Gegenstandes und es findet keine Vertauschung von rechts nach links statt.

Die Helligkeit des Bildes $P'$ würde sehr vermindert werden, wenn das bei dem Punkte 1 unter einem sehr kleinen Winkel (1) auffallende Licht gröfstentheils austreten könnte. Diesem Austritte wird jedoch durch die Versilberung der Kathetenflächen (in der Richtung von $A$ nach $B$ auf etwa drei Viertel ihrer Längen $AB$ und $AB'$) wirksam vorgebeugt. Polirt man überdiefs diese beliebig dick zu machende Versilberung, so dafs sie nach aufsen und innen als Spiegel wirkt, so erwächst dadurch noch ein weiterer Vortheil.

Bringt man nämlich die durch diese polirte Versilberung erzeugten, auf einander senkrecht stehenden Spiegelflächen $AB$ und $AB'$ in die gerade Verbindungslinie zweier Punkte $M$ und $N$, so wird das auf sie in den Richtungen $MO$ und $NQ$ treffende Licht nach $OP$ und $QR$ zurückgeworfen,

welche unter sich und mit $AS$ parallel sind. Je näher die Treffpunkte $O$ und $Q$ an der Kante $A$ liegen, desto näher rücken die Bilder $M'$ und $N'$ einander, und sie können folglich zur Berührung gebracht werden. In dem Augenblick, wo dieses geschieht, liegt der Punkt $A$ in der Geraden $MN$. Man kann also mit einem in der angegebenen Weise versilberten Wollaston'schen Prisma nicht blofs ganze und halbe rechte Winkel abstecken, sondern auch einen Punkt in die gerade Verbindungslinie zweier anderer Punkte einschalten.

München, im April 1868.

## IX. *Ein neues Spiegelprisma mit constanten Ablenkungswinkeln; von C. M. Bauernfeind.*

Vor längerer Zeit habe ich nachgewiesen [1]), dafs ein Prisma, dessen senkrechter Querschnitt ein gleichschenkligrechtwinkliges Dreieck ist, zum Abstecken rechter Winkel dient, indem es einen auf einer Kathetenfläche eintretenden, auf der anderen und der Hypotenusenfläche zurückgeworfenen und schliefslich auf der zweiten Kathetenfläche wieder austretenden Strahl um 90° von seiner ursprünglichen Richtung ablenkt.

Mit diesem dreiseitigen rechtwinkligen Prisma ist auch das vierseitige der *Camera lucida*, welches dasselbe leistet, mit unter die Spiegelinstrumente der practischen Geometrie aufgenommen worden, und zwar um so lieber, als beide den Winkelspiegel vollkommen ersetzende »Winkelprismen« niemals einer Berichtigung bedürfen, wenn sie ursprünglich richtig geschliffen sind.

Damals stellte ich zwei der oben genannten dreiseitigen

1) Theorie und Gebrauch des Prismenkreuzes von C. M. Bauernfeind, München 1851. E. Reusch, Brechung des Lichts in Prismen etc. in Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 124.

zu einem »Prismenkreuz« zusammen, um damit in der geraden Verbindungslinie zweier Punkte einen dritten Punkt einzuschalten, und zwei Jahre später geschah dasselbe von einem meiner Schüler (dermaligen Ingenieur Georg Bauer in Weifsenburg a. S.) mit zwei *Camera-lucida*-Prismen, wodurch der Vortheil erreicht wurde, sofort auch eine Senkrechte auf die gedachte Verbindungslinie fällen zu können.

Endlich habe ich in dem, auf Seite 169 bis 172 dieses Heftes abgedruckten Aufsatze, über eine neue Eigenschaft des Wollaston'schen Spiegelprismas gezeigt, wie jedes solche Prisma auch zur Absteckung von halben rechten Winkeln oder dazu benutzt werden kann, senkrechte Ordinaten in die Abscissenaxe umzulegen.

Der Zweck dieser Mittheilung ist, ein von mir kürzlich erfundenes Spiegelprisma zu beschreiben und zu erklären, womit alle die eben aufgezählten Aufgaben ohne jede andere Vorrichtung gelöst, also Winkel von 45°, 90° und 180° abgesteckt werden können.

In Fig. 2, Taf. II ist der senkrechte Querschnitt $ABCDE$ meines neuen Spiegelprismas gezeichnet. Derselbe ist fünfseitig und geht aus einem gleichschenklig-rechtwinkligen Dreieck $AB'C'$ leicht dadurch hervor, dafs man bei $C'$ das rechtwinklige Dreieck $DEC'$ und bei $B'$ das Dreieck $BB'C$ abscheidet. Die Winkel des übrigbleibenden Fünfecks sind: $A = E = 90°$, $B = 67\frac{1}{2}°$, $C = 157\frac{1}{2}°$, $D = 135°$.

Fassen wir zuerst den Strahl $M3$ ins Auge, so macht derselbe den Weg $M3456P$, indem er bei 4 und 5 zweimal zurückgeworfen wird und bei 6 in der Richtung $6P$ austritt. Das Bild $M'$ liegt in einer Senkrechten auf $M3O$. Denn es ist, wenn

$\varepsilon$ den Einfallswinkel des Strahls $M3$,
(3) » Brechungswinkel dieses Strahls,
(4) » Reflexionswinkel bei dem Punkte 4,
(5) » Reflexionswinkel bei dem Punkte 5,
(6) » Brechungswinkel des Strahls $P6$,
$\varepsilon'$ » Austrittswinkel dieses Strahls und
$\psi$ » Ablenkungswinkel $MOP$ des Strahls $M3456P$

bezeichnet, nach der Figur

$$(3) = (4) - 45^0$$
$$(4) + (5) = 135^0$$
$$90^0 = (5) + (6);$$

folglich, wenn man diese Gleichungen addirt:

$$(3) = (6)$$

und wegen der durch das Brechungsgesetz gegebenen Beziehungen:

$$\sin \varepsilon' = n \sin (6)$$
$$\sin \varepsilon = n \sin (\varepsilon)$$

der Austrittswinkel

$$\varepsilon' = \varepsilon.$$

Mit dieser Gleichheit geht der Ausdruck für den Ablenkungswinkel $MOP$, nämlich $\psi = 90^0 + \varepsilon - \varepsilon'$ über in

$$\psi = 90^0.$$

In gleicher Weise wird der Beweis geführt, dafs der bei 7 einfallende Strahl $N7$, nachdem er bei 8 und 9 reflectirt wurde, bei 10 in der Richtung $10R$ austritt, welche auf $N7Q$ senkrecht ist. Man sieht also in $R$ das Bild $N'$ des Punctes $N$. Sind die beiden Strahlen $M3$, $N7$ parallel, wie es der Fall ist, wenn $M$, $N$ Punkte einer durch die Prismenaxe gehenden Geraden sind, so müssen auch die Richtungen der austretenden Strahlen $6P$, $10R$ parallel und senkrecht auf $MN$ seyn: ein bei $RP$ befindliches Auge sieht also beide Bilder $M'$, $N'$ dicht nebeneinander. Umgekehrt steht die Prismenaxe in der Geraden $MN$, wenn eine Berührung oder Deckung der Bilder $M'$, $N'$ stattfindet, und es ist diese Axe der Fufspunkt einer Senkrechten, welche von dem Punkte $M'$, $N'$ auf die Gerade $MN$ gefällt wurde.

Der Haupt-Vorzug des fünfseitigen Spiegelprismas gegenüber dem nach meiner Angabe versilberten vierseitigen der *Camera lucida* besteht darin, dafs die Richtungen nach den Bildern $M'$, $N'$ stets senkrecht auf $MN$ stehen, wenn auch das Prisma um seine Axe nach rechts oder links etwas gedreht wird, während diese Richtungen bei dem vierseitigen Prisma zwar parallel bleiben, aber jede Drehung desselben mitmachen. Ein weiterer, jedoch untergeordneter Vorzug des

neuen Spiegelprismas ist, dafs die Versilberung der Kathetenflächen $AB$, $AE$ entweder ganz weggelassen oder doch durch eine Decke von Firnifs oder Metall geschützt werden kann, indem sie nicht nach aufsen zu spiegeln braucht.

Will man auf die Möglichkeit, Winkel von 45° abzustecken, verzichten, so kann das Prisma $ABCDE$ symmetrisch gestaltet werden, indem man den Winkel $B = E = 90°$ macht. Das Spiegelprisma hat alsdann drei rechte Winkel ($A$, $B$, $E$) und zwei von je 135° ($C$, $D$). Uebrigens läfst sich auch bei der unsymmetrischen Form des senkrechten Querschnitts die ein etwas helleres Bild nach sich ziehende linkseitige Eintrittsfläche $AB$ dem rechseitigen Gegenstande $N$, wenn dieser nicht so gut beleuchtet seyn sollte als $M$, zuwenden, indem man den an der Grundfläche der Prismenfassung eingeschraubten Handgriff in die Deckfläche versetzt und das Prisma umkehrt.

München, im April 1868.

## X. *Ueber den angeblichen Meteorstein von Baden-Baden.*

Bei Gelegenheit der Notiz über den grofsen Aërolithenfall in Polen am 30. Januar d. J. erwähnten wir flüchtig auch des apokryphen Meteors von Baden-Baden (Bd. 133, S. 352 d. Ann). Die Badnische Landeszeitung vom 1. März giebt darüber in einem von Prof. Dr. A. Knop und Hofr. Dr. M. Seubert unterzeichneten Artikel folgende nähere Auskunft.

»In No. 35 der Bad. Landeszeitung findet sich die aus dem Badeblatt entnommene Beschreibung eines am 30. Jan. d. J. zu Baden-Baden gefallenen *Meteoriten*. Wenn die gegebene Beschreibung an sich schon manches Unwahrscheinliche enthielt, so wurde durch die Untersuchung des uns übersandten Fundes jeder Zweifel an dessen wahrer Natur gelöst. Die Stücke des vermeintlichen Meteoriten waren zweierlei Art. 1) Eine blasige Schlacke, wie sie in jedem Steinkohlenofen aus geschmolzener Asche entsteht und welche Stücke von aufgeblättertem Schieferthon, abgerundete Quarzkörner und Sand, wie sie beim Verladen der Steinkohle hineinzugerathen pflegen, und endlich ziegelrothe

Brocken von Backsteinen enthielt, in denen noch deutlich die ursprünglich mit Thon gemengten Sandkörner mit der Lupe erkannt werden konnten. 2) Stücke eines nicht ganz ausgebrannten Kohlenschiefers, in denen noch deutlich die Abdrücke von Pflanzentheilen zu erkennen waren, die für die terrestrische Steinkohlenformation bezeichnend sind. Der angegebene Meteoritenfall beruht demnach wahrscheinlich auf dem Umstand, dafs es einem Bewohner höherer Etagen beim Ausräumen des Ofens Abends 11 Uhr bequemer war, die noch glühende Schlacke zum Fenster hinauszuwerfen, als sie in einem feuerfesten Behälter die Treppen hinunter und in Sicherheit zu bringen.

## *Catalogue of scientific Papers, compiled and published by the Royal Society of London (Vol. I, Lond.* 1867).

Wiewohl Anzeigen und Beurtheilungen von Büchern nicht zum Forum der Annalen gehören, so können wir uns doch nicht versagen, hier ausnahmsweise das Erscheinen eines Werkes zu begrüfsen, welches, einzig in seiner Art, gewifs die Mathematiker und Naturforscher aller Nationen ebensowohl mit lebhafter Freude, als mit tiefem Dank gegen seine Urheber erfüllen wird. Wir erhalten in ihm, was sich längst als eins der dringendsten literarischen Bedürfnisse fühlbar machte, zum ersten Male ein vollständiges Repertorium über das ganze ungeheure Material, welches seit Anfang dieses Jahrhunderts bis zum Jahre 1863 in dem Heer von periodischen Schriften aller Art (nahe an 1400) für Mathematik und Naturwissenschaften aufgespeichert worden ist, — eine herkulische Arbeit, die nur durch die Kräfte Vieler und nur durch so reiche Mittel, wie sie der Königl. Gesellschaft zu London zu Gebote stehen, in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit zum gedeihlichen Abschlufs gebracht werden konnte. Der gegenwärtige erste Band (LXXIX und 960 Seiten in 4°) umfafst das Nominal-Register von *A* bis *Clu*, also nur erst einen kleinen Theil des Ganzen. Wie viel der Bände noch folgen werden, ist nicht gesagt und vielleicht auch noch nicht ersichtlich. Allein, welchen Umfang das Ganze auch erhalten mag, so läfst sich doch bei der Energie, mit welcher die Ausarbeitung des grofsen Werks betrieben worden ist, mit Sicherheit annehmen, dafs die Veröffentlichung desselben damit gleichen Schritt halten wird, zumal die Britische Regierung die gewifs sehr bedeutenden Druckkosten mit dankenswerther Liberalität bewilligt hat.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1868. ANNALEN No. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIV.

# I. *Ueber den Einfluſs der Wärmeleitung in einem Gase auf die Schallbewegung; von G. Kirchhoff.*

Bei seinen schönen Versuchen über die Schallgeschwindigkeit der Luft in Röhren hat Hr. Kundt [1]) experimentell nachgewiesen, daſs die Schallgeschwindigkeit in engen Röhren um so kleiner ist, je enger die Röhre und je tiefer der Ton. Helmholtz [2]) hatte theoretisch die Schallbewegung in einer cylindrischen Röhre mit Rücksicht auf die Reibung untersucht und eine Formel für die Schallgeschwindigkeit abgeleitet, die in sofern mit den Resultaten jener Versuche übereinstimmt, als auch nach ihr die Geschwindigkeit kleiner wird, wenn der Radius der Röhre, und wenn die Schwingungszahl des Tones abnimmt. Hr. Kundt hat aber gezeigt, daſs die Werthe der Geschwindigkeit, die er bei seinen engeren Röhren beobachtet hat, sehr viel kleiner als diejenigen sind, die die Helmholtz'sche Formel giebt. Er schlieſst daraus, daſs die Reibung zur Erklärung der von ihm beobachteten Erscheinungen nicht genügt, und spricht die Vermuthung aus, daſs ein Wärmeaustausch zwischen der Luft, die den Schall fortpflanzt, und der Wand der umschlieſsenden Röhre die wesentlichste Ursache derselben sey. Die Wärmeleitung der Luft, die einen solchen Wärmeaustausch vermitteln muſs, hängt nun nach der neueren Gastheorie innig mit der Reibung zusammen, so, daſs bei einer Bewegung eines Gases, bei der Temperaturänderungen vorkom-

1) Monatsbericht der Berl. Ak. 19. Dec. 1867.

2) Verhandlungen des natur-historisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg vom Jahre 1863, Bd. III, S. 16.

men, die nicht zu vernachlässigen sind, der Einfluſs der Wärmeleitung mindestens von derselben Ordnung seyn muſs als der Einfluſs der Reibung. Um so näher liegt es zu untersuchen, ob bei Rücksicht auf die Wärmeleitung die von Hrn. Kundt beobachteten Thatsachen vollsändiger theoretisch sich erklären lassen, als ohne diese.

1.

Sind $u$, $v$, $w$ die unendlich kleinen Componenten der Geschwindigkeit und ist $\varrho$ die Dichtigkeit zur Zeit $t$ in dem Punkte $x$, $y$, $z$, so ist zunächst

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial t}+\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}=0.$$

Ist $p$ der Druck und sind $\mu'$ und $\mu''$ zwei von der Reibung abhängige Constanten, so ist weiter

$$\frac{\partial u}{\partial t}+\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}=\mu'\Delta u-\mu''\frac{1}{\varrho}\frac{\partial^2\varrho}{\partial x\,\partial t}$$
$$\frac{\partial v}{\partial t}+\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y}=\mu'\Delta v-\mu''\frac{1}{\varrho}\frac{\partial^2\varrho}{\partial y\partial t}$$
$$\frac{\partial w}{\partial t}+\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z}=\mu'\Delta w-\mu''\frac{1}{\varrho}\frac{\partial^2\varrho}{\partial z\partial t},$$

wo

$$\Delta F=\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 F}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}$$

gesetzt ist.

Zu diesen vier Gleichungen ist noch eine fünfte hinzuzufügen. Vernachlässigt man die Wärmeleitung, so ist diese

$$c\varrho\,dp-c'p\,d\varrho=0,$$

wo $c$ die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, $c'$ seine specifische Wärme bei constantem Druck bezeichnet. Berücksichtigt man die Wärmeleitung, so tritt an ihre Stelle eine complicirtere. Um diese abzuleiten, bezeichne man durch $p_0$ und $\varrho_0$ Druck und Dichtigkeit für den Zustand der Ruhe, durch $\vartheta$ die Temperatur, gerechnet von *der* Temperatur, die bei der Ruhe stattfindet, durch $\alpha$ den Ausdehnungscoëfficienten des Gases, so daſs

$$\frac{p}{\varrho}=\frac{p_0}{\varrho_0}(1+\alpha\vartheta).$$

Wird bei einem Gasquantum, dessen Masse $M$ ist, der Druck

um $dp$ und zugleich die Dichtigkeit um $d\varrho$ vermehrt, so mufs ihm eine Wärmemenge $dW$ zugeführt werden, die durch die Gleichung

$$dW = Pdp + Rd\varrho$$

bestimmt ist, wo

$$P = \frac{Mc\varrho_0}{\alpha p_0 \varrho}$$

$$R = -\frac{Mc'p\varrho_0}{\alpha p_0 \varrho^2}.$$

Das gedachte Gasquantum sey nun dasjenige, das zur Zeit $t$ sich in einem rechtwinkligen Parallelepipedum befindet, dessen einer Eckpunkt der Punkt $x$, $y$, $z$ ist, dessen Kanten den Coordinatenaxen parallel sind und die Längen $dx$, $dy$ $dz$ haben. In dem Zeitelemente $dt$ wird diesem durch Leitung eine Wärmemenge zugeführt, die, wenn $k$ die Wärmeleitungsfähigkeit des Gases bedeutet,

$$= k\,dx\,dy\,dz\,dt\,\Delta\vartheta$$

ist; bei Rücksicht darauf, dafs $u$, $v$, $w$ unendlich klein sind, folgt hieraus, dafs dieser Ausdruck

$$= \left(P\frac{\partial p}{\partial t} + R\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right)dt$$

seyn mufs, wenn bei der Bildung der Werthe von $P$ und $R$

$$M = \varrho\,dx\,dy\,dz$$

gesetzt wird. Berücksichtigt man noch, dafs $\varrho$ unendlich wenig von $\varrho_0$ verschieden ist, so ergiebt sich hieraus:

$$k\Delta\vartheta = \frac{1}{\alpha p_0}\left(c\varrho\frac{\partial p}{\partial t} - c'p\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right).$$

In dieser, so wie in den früher aufgestellten Gleichungen soll $p$ mittelst der Gleichung

$$dp = \frac{p_0}{\varrho_0}d\varrho + \alpha p_0\,d\vartheta$$

eliminirt und gesetzt werden:

$$\varrho = \varrho_0(1+\sigma)$$

$$\vartheta = \frac{c'-c}{\alpha c}\theta$$

$$k = \nu c \varrho_0$$

$$\frac{p^0}{\varrho_0}\frac{c'}{c} = a^2$$

$$\frac{p_0}{\varrho_0} = b^2$$

wobei dann $a$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bezeichnet, die der Schall haben würde, wenn die Reibung und die Wärmeleitung keinen Einfluſs ausübte, und $b$ die Schallgeschwindigkeit, die stattfinden würde, wenn überdieſs keine Temperaturänderungen in Folge der Aenderungen der Dichtigkeit einträten. Die fünf Differentialgleichungen nehmen dann die folgende Form an:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + b^2\frac{\partial \sigma}{\partial x} + (a^2 - b^2)\frac{\partial \theta}{\partial x} = \mu' \Delta u - \mu'' \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x \partial t}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + b^2\frac{\partial \sigma}{\partial y} + (a^2 - b^2)\frac{\partial \theta}{\partial y} = \mu' \Delta v - \mu'' \frac{\partial^2 \sigma}{\partial y \partial t}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + b^2\frac{\partial \sigma}{\partial z} + (a^2 - b^2)\frac{\partial \theta}{\partial z} = \mu' \Delta w - \mu'' \frac{\partial^2 \sigma}{\partial z \partial t}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \nu \Delta \theta.$$

Von den drei Constanten $\mu'$, $\mu''$, $\nu$, die hier auftreten, ist bisher nur die erste experimentell bestimmt, welche *allein* bei solchen Bewegungen von Einfluſs ist, bei denen die Aenderungen der Dichtigkeit vernachlässigt werden können. Nach Meyer [1]) ist für atmosphärische Luft bei der Temperatur von etwa 20° C. und dem Drucke einer Atmosphäre, wenn man eine Secunde als Zeiteinheit annimmt,

$$\sqrt{\mu'} = 4{,}86 \text{ Millimeter.}$$

Nach der Theorie von Stokes [2]) ist

$$\mu'' = \tfrac{1}{3}\mu'.$$

Dieselbe Relation besteht nach der Theorie von Maxwell [3]); nach dieser ist weiter, wenn man die Gasmolecüle als materielle Punkte betrachtet,

$$\nu = \tfrac{5}{2}\mu',$$

1) Pogg. Ann. Bd. 125. S. 572 und S. 599.
2) *Cambridge Phil. Trans. vol. VIII, p.* 297 (1845).
3) *London Phil. Trans. vol.* 157 *part I, p.* 49 (1867).

und $\mu'$, $\mu''$ und $\nu$ sind dem Drucke umgekehrt und dem Quadrate der absoluten Temperatur direct proportional. Der Werth von $r$ ist aber vielleicht erheblich gröfser, als er nach der Theorie von Maxwell seyn sollte, da diese auf die Wärmestrahlung keine Rücksicht nimmt und die Strahlung die Wärmeleitung vergröfsert ohne ihr Gesetz zu ändern, wenn man annehmen darf, dafs die Wärmestrahlen, die die Gastheilchen aussenden, in unendlich kleinen Strecken vollständig absorbirt werden.

## 2.

Die aufgestellten Gleichungen sollen jetzt unter der Voraussetzung weiter entwickelt werden, dafs die unbekannten Funktionen $u$, $v$, $w$, $\sigma$, $\theta$ den Faktor

$$e^{ht}$$

enthalten, im Uebrigen aber von $t$ unabhängig sind, wo $h$ eine Constante bedeutet, die später imaginär angenommen werden wird. Bezeichnet man die Funktionen von $x$, $y$, $z$ die durch Abtrennung des genannten Faktors aus $u$, $v$, $w$, $\sigma$, $\theta$ entstehen, jetzt mit denselben Zeichen, so erhält man:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}+h\sigma=0$$

$$hu-\mu'\Delta u=-\frac{\partial P}{\partial x}$$

$$hv-\mu'\Delta v=-\frac{\partial P}{\partial y}$$

$$hw-\mu'\Delta w=-\frac{\partial P}{\partial z}$$

$$P=(b^2+h\mu'')\sigma+(a^2-b^2)\theta$$

$$\sigma=\theta-\frac{\nu}{h}\Delta\theta.$$

Durch Benutzung der letzten dieser Gleichungen wird die vorletzte:

$$P=(a^2+h\mu'')\theta-\frac{\nu}{h}(b^2+h\mu'')\Delta\theta$$

und die erste:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}+h\theta-\nu\Delta\theta=0;$$

bei Rücksicht hierauf erhält man aus den 3 übrigen, wenn man sie nach $x$, $y$, $z$ differentiirt und addirt:

$$k^2\theta - [a^2 + k(\eta' + \mu'' + \nu)]\Delta\theta + \frac{\nu}{k}[b^2 + k(\mu' + \mu'')]\Delta\Delta\theta = 0.$$

Eine Lösung dieser Gleichung für $\theta$ findet man, indem man $\lambda_1$ und $\lambda_2$ die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$k^2 - [a^2 + k(\mu' + \mu'' + \nu)]\lambda + \frac{\nu}{k}[b^2 + k(\mu' + \mu'')]\lambda^2 = 0$$

nennt, zwei Funktionen $Q_1$ und $Q_2$ aus den Gleichungen

$$\Delta Q_1 = \lambda_1 Q_1$$
$$\Delta Q_2 = \lambda_2 Q_2$$

bestimmt, und

$$\theta = A_1 Q_1 + A_2 Q_2$$

setzt, wo $A_1$ und $A_2$ willkührliche Constanten bedeuten.

Für diesen Werth von $\theta$ erhält man partikuläre Lösungen der zweiten, dritten und vierten unserer Gleichungen, indem man $u$, $v$, $w$ den nach $x$, $y$, $z$ genommenen Differentialquotienten von

$$B_1 Q_1 + B_2 Q_2$$

gleichsetzt und die Constanten $B_1$ und $B_2$ passend bestimmt, wobei sich ergiebt:

$$B_1 = -A_1\left(\frac{k}{\lambda_1} - \nu\right)$$

$$B_2 = -A_2\left(\frac{k}{\lambda_2} - \nu\right).$$

Allgemeinere Lösungen derselben Gleichungen bekommt man, indem man zu den gefundenen hinzufügt Funktionen $u'$, $v'$, $w'$, die den Gleichungen

$$\Delta u' = \frac{k}{\mu'} u'$$

$$\Delta v' = \frac{k}{\mu'} v'$$

$$\Delta w' = \frac{k}{\mu'} w'$$

genügen. Dadurch wird

$$u = u' + B_1 \frac{\partial Q_1}{\partial x} + B_2 \frac{\partial Q_2}{\partial x}$$

$$v = v' + B_1 \frac{\partial Q_1}{\partial y} + B_2 \frac{\partial Q_2}{\partial y}$$

$$w = w' + B_1 \frac{\partial Q_1}{\partial z} + B_2 \frac{\partial Q_2}{\partial z}$$

wo für $B_1$ und $B_2$ die eben angegebenen Werthe zu setzen sind.

Substituirt man diese Ausdrücke für $u$, $v$, $w$ in die angegebene Umformung der ersten der vorgelegten Gleichungen, so ergiebt sich zwischen $u'$, $v'$, $w'$ noch die Bedingung

$$\frac{\partial u'}{\partial x}+\frac{\partial v'}{\partial y}+\frac{\partial w'}{\partial z}=0.$$

3.

Die gewonnenen Resultate sollen nun zunächst auf den Fall *ebener* Wellen angewandt werden, die im unbegränzten Luftraume in der Richtung der positiven $x$-Axe fortschreiten. Man setze

$$v'=0 \text{ und } w'=0$$

und nehme $u'$, $Q_1$ und $Q_2$ als unabhängig von $y$ und $z$ an. Dann mufs $u'$ den beiden Gleichungen

$$\frac{d^2u'}{dx^2}=\frac{h}{\mu'}u'$$

$$\frac{du'}{dx}=0.$$

genügen, aus denen folgt:

$$u'=0.$$

Die Gleichungen für $Q_1$ und $Q_2$ werden:

$$\frac{d^2Q_1}{dx^2}=\lambda_1 Q_1$$

$$\frac{d^2Q_2}{dx^2}=\lambda_2 Q_2.$$

Hiernach kann man setzen:

$$Q_1=e^{-x\sqrt{\lambda_1}}$$

$$Q_2=e^{-x\sqrt{\lambda_2}}$$

wo die Vorzeichen der Wurzelgröfsen so zu wählen sind, dafs die reellen Theile derselben positiv sind, damit nicht $Q_1$ und $Q_2$ in der Unendlichkeit unendlich grofs werden. Es wird daher:

$$u=A_1\sqrt{\lambda_1}\left(\frac{h}{\lambda_1}-\nu\right)e^{-x\sqrt{\lambda_1}}+A_2\sqrt{\lambda_2}\left(\frac{h}{\lambda_2}-\nu\right)e^{-x\sqrt{\lambda_2}}$$

$$\theta=A_1e^{-x\sqrt{\lambda_1}}+A_2e^{-x\sqrt{\lambda_2}}$$

Die Gröfsen $A_1$ und $A_2$ bestimmen sich, wenn für $x = 0$

$$u = u_0 \qquad \theta = \theta_0$$

gegeben sind, aus den Gleichungen

$$u_0 = A_1 \sqrt{\lambda_1}\left(\frac{h}{\lambda_1} - \nu\right) + A_2 \sqrt{\lambda_2}\left(\frac{h}{\lambda_2} - \nu\right)$$

$$\theta_0 = A_1 \qquad\qquad + A_2.$$

Aus der quadratischen Gleichung, deren Wurzeln $\lambda_1$ und $\lambda_2$ sind, folgt nun

$$\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} = \frac{a^2}{h^2} + \frac{\mu' + \mu'' + \nu}{h}$$

$$\frac{1}{\lambda_1}\,\frac{1}{\lambda_2} = \frac{\nu}{h^3}\left[b^2 + h(\mu' + \mu'')\right];$$

bezeichnet man $\mu'$, $\mu''$ und $\nu$ als unendlich kleine Gröfsen erster Ordnung, so mufs hiernach eine von den Gröfsen $\frac{1}{\lambda_1}$ und $\frac{1}{\lambda_2}$ auch unendlich klein von der ersten Ordnung, die andere endlich seyn; es sey $\lambda_1$ die endliche, $\lambda_2$ die unendlich grofse Wurzel. Aus den für $A_1$ und $A_2$ aufgestellten Gleichungen ergiebt sich dann, dafs diese Gröfsen endlich sind, wenn $u_0$ und $\theta_0$ als endlich bezeichnet werden, und weiter, dafs das zweite Glied in dem Ausdrucke von $u$ für $x = 0$ unendlich klein von der Ordnung von

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_2}},$$

für ein endliches $x$ aber unendlich klein von der Ordnung von

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_2}}\, e^{-x\sqrt{\lambda_2}}$$

ist. Bei Vernachlässigung unendlich kleiner Gröfsen höherer Ordnung hat man daher für ein endliches $x$:

$$u = A_1 \sqrt{\lambda_1}\left(\frac{h}{\lambda_1} - \nu\right) e^{-x\sqrt{\lambda_1}}.$$

Berücksichtigt man bei der Bildung des Werthes von $\lambda_1$ nur die unendlich kleinen Gröfsen niedrigster Ordnung, so findet man

$$\sqrt{\lambda_1} = \pm\left\{\frac{h}{a} - \frac{h^2}{2a^3}\left[\mu' + \mu'' + \nu\left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)\right]\right\}$$

oder, wenn man

$$h = 2\pi n i$$

setzt, wo $i = \sqrt{-1}$ ist und $n$ die Schwingungszahl des Tones bedeutet,

$$\sqrt{\lambda_1} = \frac{2\pi^2 n^2}{a^3}\left[\mu' + \mu'' + \nu\left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)\right] + \frac{2\pi n i}{a}.$$

Setzt man

$$\frac{2\pi^2 n^2}{a^3}\left[\mu' + \mu'' + \nu\left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)\right] = m'$$

und restituirt in dem Ausdrucke von $u$ den von der Zeit abhängigen Faktor, so hat man hiernach

$$u = C \cdot e^{-m'x + 2\pi n\left(t - \frac{x}{a}\right)i},$$

wo $C$ eine neue Constante bedeutet. Fügt man zu diesem Ausdrucke von $u$ denjenigen, der aus ihm entsteht, wenn man für $i$ — $i$ setzt und die multiplicative Constante verändert, so erhält man

$$u = e^{-m'x}\left[D \sin 2\pi n\left(t - \frac{x}{a}\right) + E \cos 2\pi n\left(t - \frac{x}{a}\right)\right],$$

wo $D$ und $E$ zwei reelle Constanten bezeichnen sollen.

Man sieht, dafs die Gröfse $m'$ die Abnahme bedingt, die die Amplitude der Schwingungen bei dem Fortschreiten dieser erfährt; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles zeigt sich durch die Reibung und die Wärmeleitung nicht geändert. Strenge genommen erleidet auch diese eine Aenderung [1]), aber eine, die von der Ordnung der Quadrate der Gröfsen $\mu'$, $\mu''$, $\nu$ ist; man findet dieselbe, wenn man bei der Entwickelung von $\sqrt{\lambda_1}$ die Gröfsen dieser Ordnung beibehält.

In ganz ähnlicher Weise, wie ebene Wellen, lassen sich kugelförmige Wellen der Rechnung unterwerfen. Man setze:

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

$$u' = s'x,\ v' = s'y,\ w' = s'z$$

und nehme $s'$, $Q_1$ und $Q_2$ als Funktionen von $r$ an. Die vier Differentialgleichungen, denen $u'$, $v'$, $w'$ genügen sollen, geben dann die zwei:

1) Vergl. Stefan, Sitzungsberichte der Wiener Ak. Bd. 54, S. 529 (1866).

$$\frac{d^2s'}{dr^2} + \frac{4}{r}\frac{ds'}{dr} = \frac{h}{\mu'}s'$$

$$r\frac{ds'}{dr} + 3s' = 0,$$

aus denen folgt:

$$s' = 0.$$

Die Gleichungen für $Q_1$ und $Q_2$ werden

$$\frac{d^2Q_1}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dQ_1}{dr} = \lambda_1 Q_1$$

$$\frac{d^2Q_2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dQ_2}{dr} = \lambda_2 Q_2,$$

woraus sich ergiebt

$$Q_1 = \frac{1}{r}e^{-r\sqrt{\lambda_1}}$$

$$Q_2 = \frac{1}{r}e^{-r\sqrt{\lambda_2}}$$

wo den Wurzelgröfsen *das* Vorzeichen gegeben werden mufs, bei dem ihre reellen Theile positiv sind, wenn die Bewegung in der Unendlichkeit nicht unendlich grofs werden soll. Es wird daher:

$$u = s\frac{x}{r},\ v = s\frac{y}{r},\ z = s\frac{z}{r}$$

$$s = -\frac{d}{dr}\left\{A_1\left(\frac{h}{\lambda_1} - \nu\right)\frac{1}{r}e^{-r\sqrt{\lambda_1}} + A_2\left(\frac{h}{\lambda_2} - \nu\right)\frac{1}{r}e^{-r\sqrt{\lambda_2}}\right\}$$

$$\theta = A_1\frac{1}{r}e^{-r\sqrt{\lambda_1}} + A_2\frac{1}{r}e^{-r\sqrt{\lambda_2}}.$$

Die Gröfsen $A_1$ und $A_2$ werden bestimmt, wenn $s$ und $\theta$ für einen Werth von $r$ gegeben sind; für jeden um etwas Endliches gröfseren Werth von $r$ verlieren, die mit $A_2$ behafteten Glieder ihren Einflufs, da $\lambda_2$ unendlich grofs ist, und man erhält auf einem Wege, der dem bei der Untersuchung ebener Wellen eingeschlagenen ganz gleich ist,

$$s = \frac{d}{dr}\frac{1}{r}e^{-m'r}\left[D\sin 2\pi n\left(t - \frac{r}{a}\right) + E\cos 2\pi n\left(t - \frac{r}{a}\right)\right],$$

wo $m'$ denselben Werth, wie oben, hat.

4.

Es soll jetzt angenommen werden, dafs die betrachtete Luftmasse in einer cylindrischen Röhre von kreisförmigem Querschnitt enthalten ist; die Bewegung sey symmetrisch

in Bezug auf die Axe der Röhre, welche zur $x$ Axe genommen werden möge. Es sey

$$y^2 + z^2 = r^2$$

$$v = s\frac{y}{r},\ w = s\frac{z}{r}$$

$$v' = s'\frac{y}{r},\ w' = s'\frac{z}{r}$$

und $u$, $u'$, $s$, $s'$, $Q_1$, $Q_2$ seyen Funktionen von $x$ und $r$. Es werde nun vorausgesetzt, dafs alle diese Funktionen den Faktor

$$e^{mx}$$

haben, wo $m$ eine Constante bedeutet, im Uebrigen aber von $x$ unabhängig seyen. Behält man für die Funktionen von $r$, welche nach Abtrennung dieses Faktors übrig bleiben, dieselben Zeichen bei, so hat man zunächst:

$$\frac{d^2Q_1}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dQ_1}{dr} = (\lambda_1 - m^2)\,Q_1$$

$$\frac{d^2Q_2}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dQ_2}{dr} = (\lambda_2 - m^2)\,Q_2.$$

Für $u'$ und $s'$ ergeben sich die drei Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2u'}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{du'}{dr} = \left(\frac{h}{\mu'} - m^2\right)u'$$

$$\frac{d^2s'}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{ds'}{dr} - \frac{s'}{r^2} = \left(\frac{h}{\mu'} - m^2\right)s'$$

$$mu' + \frac{ds'}{dr} + \frac{s'}{r} = 0.$$

Diese drei Gleichungen werden erfüllt, wenn man $u'$ aus der ersten bestimmt und

$$s' = -\frac{m}{\frac{h}{\mu'} - m^2}\frac{du'}{dr}.$$

setzt, welche Relation sich ergiebt, wenn man die dritte Gleichung nach $r$ differentiirt und von der zweiten abzieht. Man mache nun

$$u' = AQ,$$

wo $A$ eine Constante, $Q$ eine Funktion von $r$ bedeutet, die der Gleichung

$$\frac{d^2Q}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dQ}{dr}=\left(\frac{h}{\mu'}-m^2\right)Q$$

genügt; man hat dann:

$$u=AQ-A_1m\left(\frac{h}{\lambda_1}-\nu\right)Q_1-A_2m\left(\frac{h}{\lambda_2}-\nu\right)Q_2$$

$$s=-A\frac{m}{\frac{h}{\mu'}-m^2}\frac{dQ}{dr}-A_1\left(\frac{h}{\lambda_1}-\nu\right)\frac{dQ_1}{dr}-A_2\left(\frac{h}{\lambda_2}-\nu\right)\frac{dQ_2}{dr}$$

$$\theta=\qquad\qquad A_1Q_1\qquad\qquad +A_2Q_2.$$

An der Röhrenwand müssen $u$, $s$, $\theta$ gewissen Bedingungen genügen; es soll hier nur die Hypothese verfolgt werden, dafs die Lufttheilchen, welche die Röhre berühren, an dieser haften und die constante Temperatur derselben besitzen. Die Ausdrücke von $u$, $s$, $\theta$ müssen dann verschwinden, wenn $r$ gleich dem Radius der Röhre gesetzt wird; das erfordert, dafs für diesen Werth von $r$ die Determinante der Coëfficienten von $A$, $A_1$, $A_2$ in den Ausdrücken von $u$, $s$, $\theta$ verschwindet, d. h.

$$\frac{m^2h}{\frac{h}{\mu'}-m^2}\left(\frac{1}{\lambda_1}-\frac{1}{\lambda_2}\right)\frac{d\lg Q}{dr}+\left(\frac{h}{\lambda_1}-\nu\right)\frac{d\lg Q_1}{dr}-\left(\frac{h}{\lambda_2}-\nu\right)\frac{d\lg Q_2}{dr}=0$$

ist.

Die Funktionen $Q$, $Q_1$, $Q_2$ müssen die Eigenschaft haben, für $r=0$ endlich zu bleiben; dadurch werden sie bis auf multiplicative Constanten, die beliebig gewählt werden können, vollsändig bestimmt. Alle drei lassen sich ausdrücken durch die Funktion

$$1+\frac{q^2}{1^2}+\frac{q^4}{(1.2)^2}+\frac{q^6}{(1.2.3)^2}+\ldots,$$

die durch $J(q)$ oder $J$ bezeichnet werden möge und die der Differentialgleichung

$$\frac{d^2J}{dq^2}+\frac{1}{q}\frac{dJ}{dq}=4J$$

genügt; man kann nämlich setzen:

$$Q = J\left(\frac{r}{2}\sqrt{\frac{h}{\mu'} - m^2}\right)$$

$$Q_1 = J\left(\frac{r}{2}\sqrt{\lambda_1 - m^2}\right)$$

$$Q_2 = J\left(\frac{r}{2}\sqrt{\lambda_2 - m^2}\right).$$

Nimmt man $\mu'$, $\mu''$ und $\nu = 0$ an, so hat man

$$m^2 = \frac{h^2}{a^2} \text{ und } \lambda_1 = \frac{h^2}{a^2}$$

$$\text{also } \lambda_1 = m^2;$$

daraus folgt, dafs, wenn $\mu'$, $\mu''$, $\nu$ als unendlich klein angenommen werden, auch $\lambda_1 - m^2$ unendlich klein ist; da dann weiter

$$\frac{h}{\mu'} - m^2 \text{ und } \lambda_2 - m^2$$

unendlich grofs sind, so hat man die Funktion $J$ nur für unendlich kleine und unendlich grofse Werthe ihres Arguments in Betracht zu ziehen.

Für einen unendlich kleinen Werth von $q$ ist

$$J = 1 + q^2,$$

für einen unendlich grofsen

$$J = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{e^{2q}}{\sqrt{q}}$$

vorausgesetzt, dafs der reelle Theil von $q$ positiv und unendlich grofs ist, und dafs das Vorzeichen von $\sqrt{q}$ so gewählt wird, dafs auch hier der reelle Theil positiv ist. Die Richtigkeit dieser Angabe beweist man mit Leichtigkeit, wenn man von der Gleichung

$$J = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{2q\cos x}\, dx$$

ausgeht.

Berücksichtigt man nur die Glieder der höchsten Ordnung, so hat man daher:

$$\frac{d\lg Q}{dr} = \sqrt{\frac{h}{\mu'}}$$

$$\frac{d\lg Q_1}{dr} = \frac{r}{2}(\lambda_1 - m^2)$$

$$\frac{d\lg Q_2}{dr} = \sqrt{\lambda_2}.$$

Setzt man hier, so wie in den Coëfficienten der für $m$ gefundenen Gleichung

$$\lambda_1 = \frac{h^2}{a^2},\ \lambda_2 = \frac{ha^2}{\nu b^2}$$

und schreibt $\frac{h^2}{a^2}$ für $m^2$ in dem dann auftretenden mit dem Faktor $\sqrt{\mu'}$ behafteten Gliede, so giebt dieselbe

$$m^2 = \frac{h^2}{a^2}\left(1 + \frac{2\gamma}{r\sqrt{h}}\right),$$

wo

$$\gamma = \sqrt{\mu'} + \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a}\right)\sqrt{\nu}$$

und das Vorzeichen von $\sqrt{h}$ so zu wählen ist, dafs der reelle Theil davon positiv wird.

Setzt man wieder

$$h = 2\pi n i, \text{ also } \sqrt{h} = \sqrt{n\pi}(1+i),$$

so wird

$$m = \pm(m' + im''),$$

wo

$$m' = \frac{\gamma\sqrt{\pi n}}{ar}$$

$$m'' = \frac{2\pi n}{a} + \frac{\gamma\sqrt{\pi n}}{ar}.$$

Führt man jetzt die bisher unterdrückten von $t$ und von $x$ abhängigen Faktoren wieder ein, so hat man

$$u = BR\ e^{ht+mx}$$

$$s = BR'e^{ht+mx}$$

$$\theta = BR''e^{ht+mx},$$

wo $B$ eine willkührliche Constante bedeutet, $R$, $R'$, $R''$ gewisse Funktionen von $r$ sind, die verschwinden, wenn für $r$ der Radius der Röhre gesetzt wird, und für Punkte, die in

endlicher Entfernung von der Röhrenwand liegen, bei Vernachlässigung unendlich kleiner Gröfsen höherer Ordnung, diese Werthe annehmen:

$$R = 1, \quad R' = 0, \quad R'' = -\frac{1}{a}.$$

Bildet man den Ausdruck, der die Geschwindigkeit $u$ für Punkte, die in endlicher Entfernung von der Röhrenwand liegen, darstellt, für die beiden Vorzeichen von $i$ und für die beiden Vorzeichen von $m$ und setzt die vier so entstehenden Ausdrücke, mit verschiedenen Constanten multiplicirt, zusammen, so erhält man

$$u = C_1 e^{m'x} \sin(2\pi n t + m''x + \delta_1)$$
$$+ C_2 e^{-m'x} \sin(2\pi n t - m''x + \delta_2),$$

wo $C_1$, $C_2$, $\delta_1$, $\delta_2$ vier reelle willkührliche Constanten bedeuten sollen. Es bedingt hiernach $m'$ die Abnahme, die die Schwingungen bei ihrem Fortschreiten erfahren, und $m''$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit derselben; die letztere ist

$$= \frac{2\pi n}{m''}$$

d. h.

$$= a\left(1 - \frac{2r\sqrt{\pi n}}{\gamma}\right).$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem von Helmholtz angegebenen überein, abgesehen davon, dafs $\gamma$ hier eine andere Bedeutung hat.

Wenn die Röhre an einem Ende, für welches $x = 0$ seyn möge, durch einen Stempel verschlossen ist, so mufs, für $x = 0$, $u = 0$, also $C_2 = -C_1$ und $\delta_2 = \delta_1$ oder

$$u = C_1 \sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} - 2\cos 2m'x}\, \sin(2\pi n t + \delta)$$

seyn, wo $\delta$ in gewisser Weise von $x$ abhängt. Die Wurzelgröfse, die in diesem Ausdrucke vorkommt, verschwindet für keinen andern Werth von $x$, als für $x = 0$, aber sie hat eine Reihe Minima, die nur unendlich wenig von 0 verschieden sind; diese Minima entsprechen den Knoten. Die Maxima und Minima der Wurzelgröfse sind bestimmt durch die Gleichung:

$$m'\left(e^{2m'x} - e^{-2m'x}\right) + 2m'' \sin 2m''x = 0,$$

oder, wenn man Gröfsen von der Ordnung von $\gamma^2$ vernachlässigt, durch die Gleichung:

$$\sin 2m''x = 0.$$

Für die Knoten ist daher

$$\sin m''x = 0$$

und der Abstand zweier aufeinander folgenden Knoten ist

$$= \frac{\pi}{m''},$$

also gleich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen, dividirt durch das doppelte der Schwingungszahl.

Die Constanten $C_1$ und $\delta_1$ bestimmen sich, sobald noch für einen zweiten Querschnitt der Röhre die Bewegung gegeben ist. Gesetzt es sey für $x = l$

$$u = G \sin 2\pi n t,$$

so mufs für alle Werthe von $t$:

$$G \sin 2\pi n t = C_1 \sqrt{e^{2m'l} + e^{-2m'l} - 2\cos 2m''l}\, \sin(2\pi n t + \delta l)$$

seyn, wo $\delta l$ den Werth von $\delta$ für $x = l$ bedeutet; daraus folgt:

$$\delta l = 0$$

$$C_1 = \frac{G}{\sqrt{e^{2m'l} + e^{-2m'l} - 2\cos 2m''l}}.$$

Es ergiebt sich daraus, dafs bei gegebenem $G$ ein Maximum von $C_1$ stattfindet, wenn an dem Orte, für den $x = l$ ist, ein Knoten liegt; es ist dann $C_1$ unendlich grofs gegen $G$, nämlich

$$C_1 = \frac{G}{2m'l}$$

oder

$$= G \frac{ar}{2\gamma l \sqrt{nn}}.$$

Dem hier theoretisch untersuchten Falle entsprechen die im Eingange angeführten Versuche des Hrn. Kundt. Die Resultate derselben stimmen mit der für die Schallgeschwindigkeit hier abgeleiteten Formel in so fern überein, als auch

nach dieser die Schallgeschwindigkeit um so mehr verringert wird, je enger die Röhre und je tiefer der Ton wird. Die Gröfse der beobachteten Verringerungen im Allgemeinen widerspricht der theoretischen Formel nicht, da in dieser der Coëfficient der Wärmeleitung $\nu$, vorkommt, der, wenn die Strahlung berücksichtigt werden soll, so weit ich sehe, auch nicht näherungsweise geschätzt werden kann. Dafs bei Vermehrung des Druckes die Schallgeschwindigkeit wächst, erklärt sich daraus, dafs, wie bereits oben angeführt ist, die Gröfsen $\mu'$, $\mu''$ und $\nu$ abnehmen, wenn der Druck vergröfsert wird. Wird die glatte Oberfläche der Röhre in eine rauhe verwandelt, so mufs der Einflufs der Reibung sowohl als der Wärmeleitung zunehmen, die Schallgeschwindigkeit also kleiner werden, wie es von Hrn. Kundt beobachtet ist. In einer Hinsicht aber besteht ein wesentlicher Mangel an Uebereinstimmung zwischen dem Versuch und der Theorie. Nach dieser soll unter sonst gleichen Umständen die Verringerung der Schallgeschwindigkeit dem Radius der Röhre umgekehrt proportional seyn; nach den Versuchen wächst sie bei abnehmendem Radius erheblich schneller als das Reciproke des Radius. Ich kann den Grund dieses Mangels an Uebereinstimmung nicht finden; doch möchte ich einen Umstand erwähnen, der vielleicht dabei mit im Spiele ist. Die Longitudinaltöne von Stäben — mit denen Hr. Kundt experimentirt hat — sind nicht einfache Töne; der Grundton ist von seinen harmonischen Obertönen begleitet; der einfache Ton, dem die beobachtete Schallgeschwindigkeit entsprach, konnte daher nicht genau mit dem Grundton des Stabes übereinstimmen, sondern mufste höher seyn, um so höher, je stärker die Obertöne im Verhältnifs zum Grundtone waren; dieses Verhältnifs aber hatte vielleicht verschiedene Werthe bei den Röhren von verschiedenem Durchmesser.

Heidelberg, Februar 1868.

# II. *Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung;* *von A. Töpler.*

(Fortsetzung von Bd. 131, S. 215.)

## V. Erscheinungen am elektrischen Funken.

In einer früheren Mittheilung berichtete ich über einige Erscheinungen am elektrischen Funken. Da diese Erscheinungen neben dem rotirenden Spiegel ein zweites Mittel an die Hand geben, kleine Zeitdifferenzen von Funkenentladungen mit Bequemlichkeit zu constatiren, so ergänze ich jene Mittheilung, indem ich zugleich eine Anwendung derselben vorführe. Die am genannten Orte gegebene Erklärung der daselbst beschriebenen Erscheinungen beruht auf einer Voraussetzung über den Zeitabstand zweier Funkenentladungen, welche sich vielleicht verständlicher und den mitgetheilten Thatsachen entsprechend folgendermaafsen ausdrücken läfst:

Ein kleiner Condensator *D* sey in der durch Fig. 1 Taf. III versinnlichten Weise mit einem System von Leitern combinirt. Die Leitung von *a* bis *b* sey bei *d* mit der inneren Belegung metallisch verbunden, im Uebrigen isolirt und durch die Luftstrecken *ma* und *bn* begränzt. Die Elektrode *m* stehe bei *Q* mit einer Elektricitätsquelle (Elektrophormaschine, Influenzmaschine), die Entladerkugel *n* über *ieD* mit der äufseren Belegung des Condensators und aufserdem bei *e* mit der Erde in leitender Verbindung. Der Condensator kann also stofsweise durch Funken bei *am* geladen werden. Die Luftstrecke *nb* sey im Allgemeinen als klein gegen *am* vorausgesetzt, so wird sich der Condensator über *bn* entladen können. Wie nun auch im Uebrigen die maafsgebenden Umstände beschaffen seyn mögen: immer kann man sich ein solches Verhältnifs der beiden Luftstrecken hergestellt denken, dafs ein einziger Funken bei *am* gerade genügt, um den Condensator zur Entla-

dung über *bn* zu veranlassen. In diesem Falle findet zwischen *Ladungs-* und *Entladungsfunken* (an dieser Bezeichnung für die beiden Funken soll unten festgehalten werden) eine unter Umständen sehr merkliche Zeitdifferenz statt; dieselbe bleibt auch dann noch merklich, wenn man nun die Luftstrecke *nb* wesentlich verkleinert, so dafs der Condensator durch jeden Ladungsstofs mehr als nöthig geladen wird, um den Schlagraum *bn* zu durchbrechen.

Es wurde ferner aus den Versuchen gefolgert, dafs diese Zeitdifferenz zwischen Ladungs- und Entladungsfunken im Allgemeinen sehr schwankt, dafs sie jedoch in einer deutlichen Abhängigkeit steht zu der Gröfse des Condensators, der Form der Elektrode *bn*, ihrem Abstande und der Beschaffenheit des trennenden Isolators daselbst. Da es mir wesentlich erschien, die Existenz dieser Zeitdifferenz auch auf anderem Wege zu constatiren, so theile ich im nächsten Abschnittte noch eine Reihe von Versuchen mit, welche, wie ich glaube, die obige Voraussetzung und somit eine von Riefs längst ausgesprochene Ansicht über das Zustandekommen des elektrischen Funkens unwiderleglich beweisen dürften.

Zunächst mufs ich eine Erscheinung besprechen, welche in meiner letzten Abhandlung nur vorübergehend erwähnt werden konnte.

Schaltet man die in Fig. 1 Taf. III versinnlichte Vorrichtung derartig in den Bd. 131, S. 34 beschriebenen optischen Apparat ein, dafs der Ladungsfunken *am* vor dem Hauptlinsensystem, der Entladungsfunken *bn* aber in der Illuminator-Vorrichtung überschlägt, so werden in dem plötzlich erleuchteten Gesichtsfelde des analysirenden Fernrohrs vermöge der obigen Zeitdifferenz zwischen beiden Funken die Dichtigkeitsveränderungen momentan sichtbar, welche der Ladungsfunken *am* in der umgebenden Luft veranlafst hat. Jene in ihrer Begränzung so auffallend regelmäfsige Ringfigur, welche den Funken umspannt, erwies sich als das optische Bild der vom Funken ausgehenden Lufterschütterungswelle. Die Bewegungsursache, welche die Lufttheil-

chen von der Funkenbahn heftig nach den Seiten treibt, ist bei den Entladungen, mit den ich es bei allen Versuchen zu thun hatte, jedenfalls eine sehr kurz andauernde, und daraus erklären sich alle Eigenthümlichkeiten in dem Ansehen der erzeugten Wellenbilder [1]). Obgleich für die mitgetheilten Versuche wohl schwerlich irgend eine andere Deutung denkbar seyn dürfte, so werde ich dennoch im folgenden Abschnitte eine Thatsache hervorheben, welche deutlich dafür spricht, dafs man es im vorliegenden Falle mit einer wahren Luftwelle zu thun hat. Sind die Funken nicht zu schwach, so kann man die Welle auf ziemlich grofse Entfernung beobachten. Als ich den Ladungsfunken successive seitlich von der Axe des Linsensystems entfernte, so gelang es (je nach dem günstigen Zutreffen der obigen Zeitdifferenz) die sphäroidischen Wellenprojectionen, wenn auch nur stückweise, zu verfolgen, bis ihr Durchmesser 12 bis 14 Zoll betrug; ihre regelmäfsige Form blieb ungeändert, so lange die Empfindlichkeit des optischen Apparats ausreichte, sie überhaupt zu sehen. Uebrigens sey noch einmal darauf hingewiesen, dafs man nicht erwarten darf, in dem schattirten Bilde alle Details der Bewegungserscheinung zu überblicken. In der aufblitzenden Ringfigur werden nur diejenigen Flächenelemente des Sehfeldes dem Auge auffällig, in denen ein hinreichend rascher Wechsel der Luftdichte stattfindet.

Ist nach dem anfänglichen Stofse das Gleichgewicht der vom Funken auseinander getriebenen Luft mit der Umgebung hergestellt, so wird ein noch heifser und deshalb verdünnter Luftfaden im Schlagraume zurückbleiben. Derselbe mufs nun allmählich seinen Temperaturüberschufs an die kalte Umgebung abgeben. In der That sieht man mittelst

1) Da die Dauer der fortgepflanzten Erschütterung eine so sehr kurze ist, so folgt für den Fall, in welchem ein rascher, hinreichend regelmäfsiger Funkenstrom einen summenden Ton von deutlich unterscheidbarer Höhe liefert, dafs zwischen je zwei auf einander folgenden Erschütterungswellen die Luft auf einer verhältnifsmäfsig grofsen Strecke als ruhend betrachtet werden kann.

derselben optischen Hülfsmittel diese erhitzte Luft auf der Funkenstrecke zurückbleiben, jedoch nicht in Ruhe, sondern in einem eigenthümlichen Bewegungszustande. Ich will die Erscheinung kurz beschreiben, wie sie am gewöhnlichen Funken der Elektrophormaschine oder am Funken eines kleinen Condensators gesehen wird, je nachdem man dauernde oder momentane Beleuchtung anwendet. Es handelt sich hier stets um Funken vom Ansehen eines glatten, einfachen Fadens von 15 bis 20 Mllm. Länge.

Es seyen die Kugeln *am* Fig. 1 Taf. III einfach vor dem optischen Apparate aufgestellt und dieser durch die Lampe *constant* erleuchtet, so dafs man also im Fernrohr den Ladungsfunken in dauernd hellem Gesichtsfelde sieht. Natürlich sieht man in diesem Falle von der vorerwähnten Luftwelle keine Spur; dieselbe kann überhaupt nur bei momentaner Beleuchtung erscheinen, wegen der Geschwindigkeit ihrer Ausbreitung. Man bemerkt jedoch sehr deutlich, dafs nach jeder Funkenentladung ein Wölkchen von unregelmäfsiger Gestalt, etwa von Ansehen und Gröfse wie Fig. 7 Taf. III im Schlagraume erscheint. Es tritt plötzlich im Sehfelde auf, hat im ersten Augenblicke eine heftige, unregelmäfsig wirbelnde Bewegung, kommt jedoch rasch zum Stillstand und beginnt dann langsam aufzusteigen, um in höheren Luftschichten zu zerfliefsen. Es ist also erhitzte Luft, was auch durch die Lage des Schattens bestätigt wird. (Der Pfeil hat in den folgenden Figuren mit Ausschlufs von Fig. 13 und 14 Taf. III dieselbe Bedeutung, wie in den Zeichnungen meiner vorigen Abschnitte; er gestattet einen Vergleich der Schattirung mit der Bewegungsrichtung der analysirenden Diaphragmenkante). Bei den allermeisten Funken sieht man, dafs die Anhäufung erhitzter Luft am stärksten ist an einem gewissen Punkte in der Nähe der negativen Elektrode, demselben Punkte, welcher sehr häufig dem bloſsen Auge als lichtschwache Stelle oder Lücke im fadenförmigen Funken erscheint.

Um den Zustand des heifsen Luftfadens in kurzen Zeiträumen nach der Entladung verfolgen zu können, mufs man

wiederum die *momentane* anstatt der dauernden Beleuchtung anwenden. Man schaltet daher die Entladungsvorrichtung Fig. 1 Taf III wie früher so in den Beobachtungsapparat ein, dafs der Ladungsfunken *am* durchs Fernrohr betrachtet wird, während der Entladungsfunken *bn* nach kurzer Zeit das Sehfeld behauptet. Je nach der Zeitdifferenz beider Funken, welche zum Theil aus dem Durchmesser der gleichzeitig gesehenen Wellenprojection abgeschätzt werden kann, beobachtet man folgende Reihe von Erscheinungen (die meisten Beobachtungen wurden mit starker Vergröfserung des Fernrohrs angestellt):

1) Ist die Kante des analysirenden Diaphragma's parallel zur Bahn des Funkens gestellt und ist die maafsgebende Zeitdifferenz Null, so erscheint der Funke bei schwacher Vergröfserung ungeändert im Gesichtsfelde. Bei stärkerer Vergröfserung unterscheidet man jedoch auf der einen Seite eine dunkle, auf der anderen eine helle Parallel-Linie dicht neben der Funkenbahn herlaufend. Dieſs deutet mit Rücksichtnahme auf die Einstellung der Diaphragmenkante an, dafs der Funke von einem Mantel sehr verdichteter Luft im ersten Augenblicke eng umschlossen ist.

2) Fängt die optisch maafsgebende Zeitdifferenz an merklich zu werden, so schwillt um den Funken ein stark schattirter Cylinder an, am Umfange aus verdichteter Luft bestehend. Erst wenn dieser Cylinder einen Durchmesser von 8 bis 10 Mlm. erlangt hat, so bemerkt man in seinem Innern um die Funkenbahn einen zweiten, engen Cylinder, welcher in Bezug auf den ersten stets entgegengesetzt schattirt ist. Fig. 2 Taf. III zeigt die Erscheinung; der äufsere Cylinder ist nur durch punctirte Linien angedeutet. (Siehe aufserdem Fig. 2 Taf. II, Bd. 131). Der innere Cylinder ist die ausgedehnte, heifse Luft des Funkenkanals; aus ihr wird später das heifse Luftwölkchen. Der äufsere Cylinder entwickelt sich zu den früher beschriebenen Wellen-Sphäroiden und deren Projectionen im Sehfelde.

3) Beträgt der Durchmesser des den Funken umspannenden Wellenbildes senkrecht zur Funkenbahn gemessen

20 bis 30 Mllm. (Zeitdifferenz also = 0,000030 bis 0,00045 Sec.), so bemerkt man am heifsen Luftfaden sehr zahlreiche, oft äufserst feine Ausbauchungen oder Anschwellungen Fig. 3 Taf. III. Dieselben sind noch deutlicher zu sehen, wenn die Welle im Sehfelde etwa 80 Mllm. Durchmesser hat (Zeitdifferenz 0,000120). Das Ansehen ist alsdann wie in Fig. 4 Taf. III. Man bemerkt, dafs die Ausbauchungen durchaus ungleich stark sind, namentlich zeichnet sich gewöhnlich eine in der Nähe der negativen Elektrode aus.

4) Bei gröfserem Zeitabstande nach der Entladung, bei welchem die Erschütterungswelle sich schon aufserhalb des Gesichtsfeldes ausgebreitet hat, verwandeln sich die gröfseren Ausbauchungen in eigenthümliche, schwer zu beschreibende Protuberanzen Fig. 5 Taf. III. Die Zahl derselben nimmt ab, während kleinere Ausbauchungen auf Kosten der gröfseren verschwinden. Das Ueberwiegen der oben erwähnten Stelle bei der negativen Elektrode wird noch auffälliger. Bei noch gröfserem Zeitabstande wird das bis dahin in Bezug auf die Funkenbahn streng symmetrische Bild unregelmäfsig (Fig. 6 Taf. III) und das Ganze nähert sich im Ansehen mehr und mehr dem nebligen Bilde des Luftwölkchens, das man bei dauernder Beleuchtung sieht. (Fig. 7 Taf. III).

Der eben beschriebene Verlauf ist der normale. Zuweilen treten auch abnorme Formen auf, so z. B. sind die Ausbauchungen zuweilen in den ersten Stadien so regelmäfsig, dafs das Ganze wie eine Schnur auf den Funken aufgerichter, ungleich dicker, linsenförmiger Körper aussieht. Diefs wurde namentlich bemerkt, wenn die analysirende Diaphragmenkante senkreckt zur Funkenbahn gerichtet war, am besten bei langen Funken des Inductoriums. Oft ist die Ausbauchung an der erwähnten Stelle bei der negativen Elektrode schon in den ersten Stadien ganz unverhältnifsmäfsig entwickelt (Fig. 8 Taf. III), seltener ist noch ein zweiter Punkt mit einer stark hervorragenden Protuberanz versehen (Fig. 9 Taf. III); stets aber bildet das Ganze einen Rotationskörper, die Funkenbahn als geometrische Axe betrach-

tet. Ist der Funken zickzackförmig (Fig. 10 Taf. III), so sind die Stellen der stärksten Einknickung nicht diejenigen, an welchen gerade die auffälligsten Protuberanzen erscheinen.

Man beobachtet in diesen Erscheinungen also offenbar eine ganz eigenthümliche Bewegung, in welcher sich die erhitzte Luft verhältnifsmäfsig lange Zeit nach der Entladung befindet. Die Ursache der auffallenden Formveränderung des heifsen Luftfadens mufs von dem die Wellensphäroide veranlassenden allseitigen Stofse als unabhängig betrachtet werden. Ich glaube, dafs man den Grund zu der Erscheinung nur in einer besonderen Eigenthümlichkeit des Entladungsvorganges suchen kann, dafür spricht unzweideutig die Uebereinstimmung jenes ausgezeichneten Punctes in der Nähe der negativen Elektrode mit der dunklen Stelle im fadenförmigen Funken.

Im Folgenden will ich für die Erscheinung wenigstens den Versuch einer Erklärung liefern. Hat sich der von der Entladung allseitig ausgeübte Stofs in die elastische Umgebung fortgepflanzt, so gelangt in der heifsen Luft der Funkenbahn eine zweite in der Richtung des Entladungsstromes hervorgerufene Bewegung zur Geltung. Stellt man sich unter *AB* Fig. 11 Taf. III die Axe der Funkenbahn vor und nimmt man an, dafs die Lufttheilchen des Funkenkanals (wenigstens am äufseren Rande desselben) aufser dem allgemeinen seitlichen Stofs noch eine fortschreitende Bewegung durch den Entladungsstrom annehmen, welche auf abwechselnden kurzen Strecken der Funkenbahn entgegengesetzt gerichtet ist, so dürften sich die Protuberanzen leicht erklären. Gesetzt, es seyen *a*, *a*, .... Puncte der Bahn, in denen sich, wie durch Pfeile angedeutet ist, die Bewegungsrichtung umkehrt, so werden die Lufttheilchen nach den Punkten *b*, *b*, .... fortgerissen. Hier kann also eine Anhäufung und ein symmetrisches Hervorströmen nach den Seiten *c*, *c*, .... stattfinden. Die weitere Folge wird dann seyn, dafs aus der Umgebung kalte Luft in der Richtung *d*, *d*, .... nach *a*, *a*, .... herbeiströmt. Zwischen den Strömen *c* und *d* kann sich dann später wirbelnde Bewegung

ausbilden und diese scheint mir am besten die wulstige Form der Protuberanzen zu erklären. Eine besonders starke Luftanhäufung müfste man dann an der dunklen Stelle bei der negativen Elektrode voraussetzen. Die ganze Bewegungserscheinung mufs endlich ein heftiges Durcheinanderfahren der heifsen mit der benachbarten kalten Luft veranlassen. Das Breiterwerden des optischen Bildes in späteren Zeitabständen nach der Entladung beruht somit hauptsächlich auf dieser Mischungsbewegung; die Deutlichkeit der Schattirung und äufseren Begränzung nimmt successive ab.

Ich bemerke an dieser Stelle, dafs Herr Riefs bei der Funkenentladung auf der Bahn Intermittenzstellen annimmt, und dafs derselbe auf Grund dieser Annahme bekanntlich eine einfache Erklärung des geschichteten elektrischen Lichtes in verdünnten Gasgemischen gegeben hat. (Abhandlungen zur Lehre v. d. Reib.-El., S. 195 bis 201). Auch dort wird das Maximum der Luft-Fortführung und Anhäufung im dunklen Raume bei der negativen Elektrode vorausgesetzt.

Die obige Erklärung kann sich natürlich nur auf diejenigen Fälle der Entladung beziehen, in welchen jene Eigenthümlichkeit zunächst beobachtet wurde, auf den fadenförmigen Funken der Elektrisirmaschine und kleiner Condensatoren, also auf Entladungen, bei denen kleine Elektricitätsmengen durch verhältnifsmäfsig grofse Luftstrecken gingen. Wie sich die Sache bei einer hin- und hergehenden (oscillirenden) Entladung verhalten würde, bleibe dahingestellt.

Mag man nun über die Ursache der Erscheinung denken, wie man will: immerhin ist bewiesen, dafs in der Richtung der Funkenbahn von Strecke zu Strecke ein schroffer Wechsel der mechanischen Thätigkeit stattfindet, welcher sich der Wahrnehmung mit dem bloßen Auge entzieht. Es liegt ferner der Schlufs sehr nahe, dafs weil bei der Ausbildung des optischen Bildes augenfällig kleinere Ausbauchungen durch benachbarte gröfsere unterdrückt werden, die Abtheilungen, auf denen in der Funkenstrecke die mechanische Thätigkeit abwechselt, ursprünglich viel zahlrei-

cher seyn können, als selbst die Zahl der zuerst sichtbar gewordenen minimen Ausbauchungen.

Bei den bekannten mechanischen Wirkungen, welche man an Entladungsfunken von gesteigerter Intensität beobachtet, nehmen die mitgetheilten Vorgänge ihren Antheil. Aufser dem in die Ferne regelmäfsig fortgepflanzten Stofs spricht man nicht mit Unrecht von einem heftigen Durcheinanderschleudern der Lufttheilchen an der Funkenbahn mit der nächsten Umgebung. Dafs auch der letztere Act je nach den Umständen bedeutende Dimensionen annehmen könne, versteht sich von selbst.

Schliefslich bemerke ich, dafs die im Vorhergehenden mitgetheilte Reihenfolge der Erscheinungen mit leicht erklärbaren Abweichungen auch dann beobachtet wurde, als der Funken in anderen Gasen überschlug. In Kohlensäure erscheinen die Protuberanzen an dem heifsen Funkenkanal noch schärfer und dicht gedrängt, als in Luft, in Wasserstoff war die ganze Erscheinung unbestimmt begränzt und schwach schattirt. Auch in Flüssigkeiten (Alkohol und Wasser), durch welche der Funken schlug, zeigte sich ein in mancher Beziehung ähnliches Phänomen, wahrscheinlich von momentan entwickeltem und dann rasch wieder condensirtem Dampf herrührend. Jedoch sind die Versuche in ruhigen Flüssigkeiten unsicher, weil die ungleiche Erwärmung schon nach der ersten Entladung alle folgenden optischen Bilder stört.

Wenn die Entladung in der Flüssigkeit nicht in Form eines zusammenhängenden Funkens, sondern in der Mitte dunkel und nur an den Elektroden leuchtend auftritt (eine bekannte Entladungsform), so sieht man ausschliefslich an letzteren Stellen das Phänomen im Schlierenapparate entstehen. Dabei werden, wenn die Elektroden bis zu ihrem freien Ende in Glas eingeschlossen sind, und wenn man andauernde Beleuchtung anwendet, Ringe von erhitzter, wirbelnder Flüssigkeit gesehen, welche von den Elektroden fortgestofsen in der Flüssigkeit langsam fortschreiten, ähnlich den bekannten Rauchringen in Luft.

Der Hergang, wie ich ihn oben für atmosphärische Luft beschrieb, gilt mit einigen Unterschieden auch beim Oeffnungsfunken des Inductoriums. Ich machte schon früher auf die höchst unregelmäfsige Vertheilung der Erwärmung in seiner Bahn aufmerksam; Entzündung oder Verkohlung organischer Körper gelingt am leichtesten bei jener Stelle, an welcher die vornehmliche Anhäufung von erhitzter Luft stattfindet. Die optischen Bilder erleiden eine Modification, auf welche ich noch zurückkommen werde. In meinen »Beobachtungen« von 1864 erfuhr dieselbe eine nicht ganz irrthumsfreie Erklärung, die sich aus den gegenwärtigen Erörterungen leicht berichtigt.

### VI. Ueber die Zeitdifferenz zwischen dem Ladungs- und Entladungsfunken eines isolirten Leiters.

Es erschien mir wesentlich, die hauptsächliche Voraussetzung, auf welcher die Beobachtungen der vorhergehenden Abschnitte beruhen, durch einige besondere Experimente aufser Zweifel zu setzen, also zu beweisen, dafs zwischen Ladungs- und Entladungsfunken eine Zeitdifferenz unter den erwähnten Bedingungen existirt, sowie diese Bedingungen näher festzustellen.

Zunächst erwähne ich einige Versuche, welche darauf beruhen, dafs die vorigen optischen Phänomene nicht in ruhender, sondern in sehr rasch bewegter Luft beobachtet wurden. Findet wirklich eine Zeitdifferenz zwischen dem Ladungsfunken im Sehfelde und dem Zeitmomente statt, in welchem der Entladungsfunken das Sehfeld beleuchtet, so mufs die erscheinende Figur gegen die Lage des ersten Funkens in der Richtung des Luftstromes verschoben erscheinen.

Zum Versuche diente die Entladungsvorrichtung Fig. 12 Taf III mit zwei Condensatoren, da in diesem Falle die untersuchten optischen Bilder deutlicher zum Vorschein kommen, als wenn der Ladungsfunken nur von der Influenzmaschine herstammt. Die Condensatoren waren wie früher Cylinder von gut isolirendem Glase von etwa 14 Mllm. innerer Weite

und 150 Mllm. Länge, welche in Quecksilber tauchten und inwendig bis zur Höhe des äufseren Niveaus mit Quecksilber gefüllt waren. Jedoch wählte ich keine sogen. Reagenzgläser, weil deren Glas meist zu schlecht isolirt und zu leicht vom Funken durchbrochen wird. Die Glasdicke betrug etwa 0,8 Mllm. Aus Fig. 12 Taf. III ersieht man, dafs von der Elektricitätsquelle *Q* aus zunächst der erste Condensator *C* ohne Funken geladen wird, dafs alsdann bei hinreichender Dichte auf den Elektroden *am* der zweite Condensator *D* von dem ersteren durch einen Funken geladen wird. (Die äufseren Belege sind, wie ersichtlich, leitend verbunden.) *D* kann sich dann über *bne* entladen. Auch hier möge der Funken *am* Ladungs-, *bn* Entladungsfunken heifsen. Bei den Versuchen war nun die ansammelnde Quecksilberoberfläche *C* stets viel kleiner, als bei *D*. (Verhältnifs 1 : 3 bis 1 : 8.) Die Abstände *am* und *nb* waren wie früher so bemessen, dafs jeder Ladungsfunken genügte, um sofort eine Entladung bei *bn* zu veranlassen. Also war *nb* stets klein im Verhältnifs zu *am*. Der Ladungsfunken wurde im Schlierenapparate beobachtet.

1) Ich brachte unter der Strecke *am* die Mündung eines aufsteigenden Glasrohres von 11 Mllm. Weite an, aus dessen Mündung ein constanter, kalter Luftstrom von 784 Cub. Centm. pro Secunde durch den Schlagraum ging. Der Abstand der Kugeln *am* betrug 10 Mllm. Die Thätigkeit der El.-Quelle *Q* war bei allen Versuchen so gemäfsigt, dafs in 2 Secunden höchstens 3 Ladungsfunken übersprangen. Zunächst überzeugte ich mich durch Betrachtung mit dem blofsen Auge, dafs durch den Luftstrom an dem Funken keine Aenderung hervorgebracht wurde. Er wurde nicht in die Breite geblasen, sondern erschien wie bei ruhender Luft genau als kürzeste gerade Verbindungslinie der Entladerkugeln. Diefs beweist, dafs für die hier maafsgebenden Zeitverhältnisse die Dauer des Funkens aus dem kleinen Condensator als verschwindend betrachtet werden kann. (Dasselbe galt für den Funken bei *bn*.) Nur dann, wenn absichtlich der Luftstrom gemäfsigt wurde, dagegen bei *am*

zwei Ladungsfunken sehr rasch aufeinander folgten, konnte es vorkommen, dafs die aufwärts geblasene heifse Luft des vorhergehenden Funkens noch oberhalb zwischen den Elektroden sich befand und dem nächsten Funken als mehr oder minder gekrümmte Brücke diente. Dieser Fall ist bei den folgenden Versuchen zunächst ausgeschlossen.

2) Alsdann wurde die Vorrichtung Fig. 12 Taf. III wie früher im Schlierenapparate angeordnet, so dafs durch passende Krümmung der Leitungsdrähte $ab$ und $ne$ der Ladungsfunken $am$ vor dem Hauptlinsensystem im Fernrohr erschien, $nb$ jedoch im Illuminator fungirte. Das Oberflächenverhältnifs von $C:D$ war beispielsweise 1 : 8, die beiden correspondirenden Funken hatten $am$ = 10 Mllm., $bn$ 0,6 bis 0,9 Mllm. Schlagraum. ($bn$ konnte bis auf 1,1 Mllm. vergröfsert werden; bis zu dieser Gränze correspondirte je einem Ladungs- ein Entladungsfunken.) Die optischen Bilder um den Funken $am$ zeigten sich wie früher regelmäfsig bei ruhiger Luft. Als hierauf zwischen den Elektroden der obige Luftstrom hergestellt wurde, zeigte sich das Bild des ausgebauchten, heifsen Luftfadens fast ausnahmslos über den Funken in der Richtung des Luftstromes verschoben, etwa so wie es in Fig. 13 Taf. III dargestellt ist. $r$ ist die Rohrmündung, aus welcher die Luft ausfliefst. Die Verschiebung läfst sich um so sicherer beurtheilen, als man den Ladungsfunken (die punctirte Linie $am$) durch die Dauer des Lichteindruckes gleichzeitig vor Augen zu haben glaubt. Der heifse Luftfaden mit seinen Protuberanzen, welcher bei ruhiger Luft stets als concentrische Hülle den Funken umschlofs, erschien in der Lage $b$ oder $c$ oder $d$ Fig. 13 Taf. III je nach der Verspätung des Entladungsfunkens im Illuminator. Der Schlagraum dieses letzteren Funkens konnte von 1,1 bis 0,6 Mllm. reducirt werden, ohne dafs die Verschiebung des Funkenkanals und somit die Zeitdifferenz zwischen beiden Funken gänzlich verschwand. Dieser Versuch beweist eben so unumstöfslich, wie jeder Spiegelversuch, dafs zwischen den beiden Funken eine Zeitdifferenz stattfindet, denn offenbar hat der heifse Luftkörper, wenn

er durch den Lichtblitz des Illuminators sichtbar wird, die der Geschwindigkeit des Luftstromes entsprechende Zeit gebraucht, um von der Bahn des Ladungsfunkens in seine neue Lage zu gelangen. Dieser Schluſs bleibt richtig, mag im Uebrigen die Deutung der optischen Erscheinungen seyn, wie sie wolle. Ich bemerke aufserdem, dafs der hier beschriebene Versuch einen Umstand constatirt, welchen ich in Abschnitt No. IV dieser Mittheilungen aus dem höchst veränderlichen Durchmesser der Wellensphäroide herleitete, dafs nämlich unter ungeänderten Umständen die Zeitdifferenz zwischen Ladungs- und Entladungsfunken sehr schwanken kann. Es erscheint nämlich bei constantem Luftstrome der fortgeblasene heifse Funkenkanal bald näher, bald weiter von der Funkenbahn *am* Fig. 13 Taf. III, der Abstand und somit die Zeitdifferenz kann sogar im Verhältnifs 1 : 25 variiren ohne Aenderung der Versuchsbedingungen. — An dem fortgeblasenen heifsen Funkenkanal erkennt man sehr wohl in den ersten Stadien die charakteristischen Anschwellungen. Gekrümmt erscheint er oberhalb offenbar deshalb, weil die Geschwindigkeit des Luftstromes zwischen den Entladerkugeln nicht constant ist.

3) Gleichzeitig mit den allerersten Entwicklungsphasen der Ausbauchungen am Funkenkanale zeigt sich auch hier im Sehfelde noch die vom Funken ausgegangene Luftwelle mit ihrer sphäroidischen Begränzung, bald näher, bald weiter vom Funken abstehend, je nach der Zeitdifferenz zwischen Ladungs- und Entladungsfunken. Auch diese müfste in dem Luftstrome verschoben erscheinen, wenn nicht das Verhältnifs der Geschwindigkeit des Luftstromes zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle ein so kleines wäre, dafs diese Verschiebung innerhalb des kleinen Sehfeldes unmerklich wird; aus einem anderen Umstande kann man jedoch, wenn auch nur mit rohester Annäherung, einen Schluſs auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Luftwelle machen. Obgleich es nicht möglich ist, mit irgend welcher Zuverlässigkeit im Momentan-Bilde den höchst wandelbaren Abstand

der Welle vom Funken zu messen [1]), so unterscheidet doch das auf den Funken im Centrum des Sehfeldes gerichtete Auge leicht, ob die Wellencurve $pq$ (siehe Fig. 14 Taf. III) sehr nahe bei dem dunklen Rande des Sehfeldes $xy$ aufblitzt, oder ob sie noch weit davon entfernt ist. Bei den Versuchen betrug der Durchmesser des Sehfeldes (die nutzbare Oeffnung der Hauptlinsen, vor welchen die Elektroden standen) 80 Mllm., der Abstand der Welle also im Maximum 40 Mllm. Nun konnte man sich leicht überzeugen, dafs man den vom Luftstrome verschobenen Funkenkanal $b$ nur dann gleichzeitig mit der Wellencurve sah, wenn die Verschiebung der Axe des Funkenkanals weniger als etwa 1,0 Mllm. betrug, welcher Fall am häufigsten eintrat, wenn der Funken im Illuminator etwa 0,7 bis 0,8 Mllm. Schlagweite hatte. War die Verschiebung merklich kleiner, so erschien auch das Wellensphäroid kleiner; betrug die Verschiebung 1,3 Mllm. und darüber, so sah man kein Wellensphäroid, dasselbe war vielmehr zuverlässig über die Grenzen des Sehfeldes fortgeschritten und würde stückweise sichtbar geworden seyn, falls man die Elektrodenkugeln excentrisch im Sehfelde aufgestellt hätte. Die Geschwindigkeit des Luftstromes in der Ausflufsöffnung berechnet sich nach obigen Daten $v = 8{,}247$ Meter. Ist die Welle mit der Schallgeschwindigkeit ($V = 333$ Meter) um den Radius des Sehfeldes fortgeschritten, so ergiebt sich die Gröfse der gleichzeitigen Verschiebung des Funkenkanals theoretisch $= 40 \cdot \frac{v}{V} = 0{,}99$ Mllm. So wenig das hier befolgte Verfahren zu einem genauen Resultate führen kann, so beweist doch die für den Versuch genügende Uebereinstimmung der Zahlen für beobachtete und berechnete Verschiebung, dafs

1) Die früheren Angaben über den Durchmesser der Wellensphäroide wurden an einer Glasscale im Sehfelde abgeschätzt, auf welcher Theilstriche nur von 10 zu 10 Mllm. schwarz aufgetragen waren. Das früher besprochene kleine Linsensystem $g$ im Illuminator (siehe Abth. I über den optischen Apparat) wurde nur benutzt, um die Schattenverhältnisse mit Bestimmtheit zu beurtheilen. Bei allen späteren Versuchen dienten im Illuminator einfach geschwärzte Kugeln von Messing.

die schattirte Ringfigur um den Funken in der That das optische Bild einer »Luftwelle« ist, welche sich mit der Schallgeschwindigkeit fortpflanzt, und dafs man die Dimensionen dieses Wellenbildes vergleichungsweise als Maafsstab für die Zeitdifferenz zwischen Ladungs- und Entladungsfunken benutzen darf.

4) Auch durch andere Hülfsmittel kann man sich von der Zeitdifferenz zwischen dem Ladungs- und Entladungsfunken der Vorrichtung Fig. 12 Taf. III Rechenschaft geben. Bevor ich hierauf eingehe, verweile ich nochmals bei Fig. 12 Taf. III, um den Verlauf der Erscheinungen zu präcisiren. *Q* Fig. 12 ladet *C* continuirlich. Nach Ueberschreitung einer gewissen elektrischen Dichte der unter Influenz stehenden Kugeln *a* und *m* entsteht ein Funken daselbst. Hierbei bildet sich ein Funkenkanal als mehr oder minder leitende Brücke zwischen *am*. Die auf *C* (und dem Conductor der Maschine *Q* etwa) vorhandene Elektricität wird sich nun auf *C* und *D* nach den Dimensionen, nach Form etc. der metallischen Oberflächen vertheilen und fast ebenso anordnen, wie es bei metallischer Verbindung eines geladenen Condensators mit einem nicht geladenen der Fall ist. Dasselbe thut die Elektricität der äufseren, dauernd verbundenen Belege von *C* und *D* Fig. 12 Taf. III.

Es wird daher in *C* noch eine verhältnifsmäfsig beträchtliche Ladung gleichen Zeichens mit der ursprünglichen Ladung zurückbleiben können; der Uebergang zwischen *am* endet, wenn die Differenz des elektrischen Zustandes daselbst unter einen gewissen kleinen Werth gesunken ist. Gleichzeitig mit der Ladung von *D* findet bei *nb* durch Influenz eine Anhäufung von Elektricität statt. Ist *n* an *b* bis zu einem gewissen Werth angenähert, welcher *g* heifsen möge, so entladet sich der auf *D* transportirte Antheil von Elektricität nach einem kleinen Zeitintervall und dieses Zeitintervall kann im Allgemeinen noch merklich bleiben, wenn der Abstand *nb* bis auf den Werth $\frac{g}{2}$ verkleinert wird. Durch das Vorhandenseyn dieses Zeitunterschiedes erledigt

sich ein Fall, welcher sonst wohl unerklärlich bleiben würde. Zunächst ist klar, dafs, wenn die Zeitdifferenz zwischen beiden Funken Fig. 12 Taf. III klein wird, der heifse Funkenkanal zwischen $am$ noch vorhanden seyn kann, indem $D$ sich entladet. Nun wird aber, sobald die Entladung von $D$ vollendet ist, auf den Elektroden $am$ wieder eine erhebliche Spannung rege werden, weil ja in $D$ noch ein der Oberfläche entsprechender Ladungsantheil zurückblieb. Es ist dann gleichzeitig mit, oder unmefsbar rasch nach dem Entladungsfunken $nb$ ein zweiter Funken bei $am$ möglich, und dieser Fall tritt ein, wenn die Oberfläche von $C$ nicht klein ist im Verhältnifs zur Oberfläche $D$.

In der That führten mich Versuche mit dem rotirenden Spiegel, mit welchem ich der Controle halber die Zeitdifferenz zwischen Ladungs- und Entladungsfunken constatirte, auf obigen Fall. Man denke sich die Leitungsdrähte der Fig. 12 Taf. III so gekrümmt, dafs die Kugeln $m$, $a$, $b$, $n$ wie in Fig. 15 Taf. III nahe übereinander stehen, sonst aber dieselbe Rolle wie in Fig. 12 Taf. III spielen. Die beiden Funken erscheinen im ruhenden Spiegel in einer geraden Linie ($f$). Die Versuchsbedingungen waren wie oben

Oberflächenverhält. d. Condensatoren $C:D$ = 1 : 8
Schlagraum $am$ . . . . . = 10 Mllm.
Gränzenwerth der Schlagweite $nb$, bei welcher jeder Ladungsfunken einen Entladungsfunken veranlafste . . . . . = 1,4 »

War $nb = 1{,}4$ bis 1,3, so sah man bei langsamster Spiegelrotation das Funkenbild $f'$, d. h. den Entladungsfunken in der Richtung der Spiegelrotation meistens sehr stark verschoben. Auch hörte das Ohr sehr oft ganz deutlich den doppelten Schall. Wurde $nb$ von 1,2 bis 0,7 verkleinert, so wurde die Verschiebung kleiner und konnte zuletzt bei raschester Spiegelrotation (150 pro Secunde) nicht mehr bemerkt werden. Die Verschiebung war übrigens bei gleichbleibenden Umständen durchaus inconstant, übereinstimmend mit den Resultaten früherer Versuche. Wurde nun anstatt des Oberflächenverhältnisses 1 : 8 das Verhältnifs 1 : 4 her-

gestellt, so hatte das Funkenbild im rotirenden Spiegel sehr häufig das Aussehen *f'* Fig. 15 Taf. III. Der helle Entladungsfunken *e* erschien ebenfalls verschoben gegen den Ladungsfunken *l*; aufserdem zeigte sich aber noch ein zweiter, schwächerer Ladungsfunke *l'*. Ich glaube nicht, dafs man diesen anders erklären kann, als in der vorausgeschickten Weise. Wenn *e* überspringt, so ist der Funkenkanal von *l* noch vorhanden und die Entladung *e* ist erst die Veranlassung zur zweiten Funkenbildung *l'*. Der grofse Raum *l* und *l'* war vollständig dunkel. Da die Elektricitätsquelle *Q* Fig. 12 Taf. III bei diesen Versuchen möglichst langsam wirkte, so ist gar nicht daran zu denken, dafs in der kurzen Zeit (von nur Zehntausendtel Secunde) eine erneuerte Ladung von *C* den Funken *l'* Fig. 15 Taf. III veranlasse.

Aber noch auf viel einfacherem Wege kann man sich ein Urtheil über das Vorhandenseyn der obigen Zeitdifferenz und der damit verknüpften Umstände verschaffen. Ist die zu Anfang dieses Paragraphen gegebene Erörterung begründet, so wird, wenn man an dem gegebenen Oberflächenverhältnifs 1 : 8 bei den Condensatoren *C* und *D* Fig. 12 Taf. III festhält, die Helligkeit des Funkens *am* verschieden seyn müssen, je nachdem zwischen Ladung und Entladung von *C* eine merkliche Zeitdifferenz stattfindet oder nicht. Findet eine solche zwischen den Funken *am* und *nb* statt, so wird sich, wie oben erwähnt, durch den Ladungsfunken nur ein Theil der in *D* vorhandenen El. von *m* nach *a* begeben; findet keine merkliche Zeitdifferenz statt, so wird sich durch die gleichzeitig vorhandenen Funkenkanäle zwischen *am* und *bn* die ganze Elektricitätsmenge von *D* über *m*, *a*, *b*, *n*, *e*, *CD* ausgleichen. Sind die Oberflächenverhältnisse günstig, so mufs sich diefs in der Helligkeit des Funkens *am* schon zeigen. In der That, wurde unter den obigen Verhältnissen die Luftstrecke *nb* auf den Werth Null gebracht, so zeigte sich der Funken *am* hellglänzend. Dasselbe blieb, wenn *nb* allmählig bis 0,6 Mllm. vergröfsert wurde. (Bis dahin war nach Obigem die Zeitdifferenz verschwindend.) Bei $nb = 0{,}6$ bis 0,8 erschienen theils

glänzende, theils auffallend mattere Funken bei *am*, und zwischen *nb* = 0,8 bis 1,4 war der Ladungsfunken *stets* matt, weil hierbei die oben erläuterte Theilung der El. zwischen *D* und *C* eintritt. Auch in der Gröfse des Rückstandes im Condensator *C* könnte man erkennen, ob das Funkenpaar mit oder ohne erhebliche Zeitdifferenz eintritt.

5) Man könnte einen Conflict zwischen den obigen Ergebnissen und den bekannten Wheatstone'schen Versuchen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität in guten Leitern vermuthen. Bei näherer Betrachtung ergiebt sich jedoch leicht, dafs bei Wheatstone's Versuchen die Umstände, unter denen meine Beobachtungen gemacht wurden, keine Rolle spielten. Entfernte ich aus der Vorrichtung Fig. 12 Taf. III die Flasche *C* durch Lösung der Verbindung *d*, so verschwand im Schlierenapparate sowohl als im rotirenden Spiegel Alles, was auf eine merkliche Zeitdifferenz hätte hindeuten können, desgleichen, wenn alsdann zwischen *n* und *e* noch eine dritte kurze Luftstrecke eingeschaltet wurde. In diesem Falle war die durch den Ladungsfunken *am* auf den Elektroden *nb* plötzlich bewirkte Dichtigkeitsdifferenz um Vielfaches gröfser als nöthig, um diesen Schlagraum zu durchbrechen; es ist diefs ganz derselbe Fall, als ob bei eingeschaltetem Condensator *D* der Abstand der Kugeln *bn* kleiner als 0,6 Mllm. bei obigen Versuchen gewesen wäre. Nur dann hätten sich bei Wheatstone's Versuchen die hier in Rede stehenden Verhältnisse Geltung verschafft, wenn sein Condensator nicht viel mehr Elektricität hergegeben hätte, als zur Ladung der langen Drähte erforderlich gewesen wäre, ein eigenthümlicher Fall, welchen der scharfsinnige Experimentator gewifs nicht unbeachtet gelassen hätte.

6) Die isolirende Substanz des Condensators *D* ist nicht Ursache der Zeitdifferenz in den besprochenen Fällen. Es wurde die Anordnung Fig. 16 Taf. III getroffen. Den Quecksilbercondensator vertauschte ich mit einem Luftcondensator *h*, bestehend aus zwei nackten, ebenen Messingscheiben von 3½ Zoll Durchmesser, welche in einem überall gleichen Ab-

stande von 2 Mllm. nur durch Luft getrennt waren. Der Ladungsfunke *am* war der einfache Funke der Elektrophormaschine, die Schlagweite *nb* wurde wiederum so bemessen, dafs jedem Ladungsfunken eine Entladung correspondirte. Auch hier zeigten sich die Wellenphänomene im Schlierenapparat und *nb* konnte um mehr als $\frac{1}{3}$ seines ursprünglichen Werthes verkleinert werden, bevor die Zeitdifferenz unmerklich wurde. Ferner habe ich mich überzeugt, dafs die Umhüllung der Leitungsdrähte *ab* und *d* Fig. 12 Taf. III keinerlei Einfluſs hatte; dieselben waren stets kurze Kupferdrähte, entweder nackt oder mit Seide oder Guttapercha überzogen, ohne Aenderung des Resultates.

7) Einen bedeutenden Einfluſs können jedoch, wie ich glaube, unvollkommene Verbindungsstellen in der Leitung *ab* haben. Die Drähte waren an den Kugeln theils mit Schrauben eingeklemmt, theils unter sich durch Schlingen verbunden; nirgends war bei allen Versuchen ein Funkenüberspringen aufser in den dazu bestimmten Luftstrecken zu sehen. Um jedoch diesen Einfluſs zu elimiriren, wiederholte ich die Versuche in folgender Weise. Die Leitung zwischen den beiden Funken wurde wie in Fig. 17 Taf. III auf eine einzige Kugel verkürzt, so dafs der Condensator *D* sich durch diese auf einer Seite lud, auf der andern entlud. Die übrigen Details waren dieselben. Folgendes waren die Dimensionen.

Verhältnifs der Oberfläche $C:D$ . . . $= 1:3{,}5$
Schlagweite des Ladungsfunkens *am* . . $= 2{,}5$ Mllm.
Die Kugel *n* mufste genähert werden
auf . . . . . $= 0{,}7$ Mllm.,
damit jeder Ladungsfunken eine Entladung veranlafste.

Unter diesen Umständen hörte das Ohr zuweilen sehr deutlich einen doppelten Schall. Der um eine horizontale Axe rotirende Spiegel zeigte, selbst als *n* noch weiter genähert wurde, sehr häufig die Verschiebung beider Funken; desgleichen sah man wie in §. 4 den Unterschied zwischen starken und schwachen Funken bei *am*. Zu bemerken ist nur, dafs die Gränze der Annäherung von *n*, bei welcher

in keinem Falle eine Zeitdifferenz mehr beobachtet wurde, etwas früher einzutreten schien. Die Entfernung $na$ konnte höchstens um $\frac{1}{5}$ verkürzt werden, bis dieſs der Fall war.

Endlich überzeugte ich mich, daſs analoge Umstände eintreten können, wenn die Electricität nicht auf einem Condensator, sondern auf einem Körper von groſser Oberfläche angesammelt wird. Fig. 18 Taf. III zeigt die Anordnung. $Q$ war mit dem sehr kleinen Conductor der Influenzmaschine verbunden. Die Kugel $a$ diente wiederum als Ladungs- und Entladungskugel zugleich und war mit einer isolirten Messingkugel $K$ von 14 Zoll Durchmesser nebst cylindrischem, 8zölligem Ansatz verbunden. Als die Luftstrecke

$$am = 3 \text{ Mllm.}$$

und

$$nb = 1{,}9 \text{ bis } 1{,}5 \text{ Mllm.}$$

betrug, wurde zuweilen Zeitdifferenz hörbar und der Spiegel zeigte Verschiebung der Funkenbilder. Jedoch bemerke ich, daſs bei den beiden letzten Versuchen die Differenz viel unregelmäſsiger und schwankender im Werth ausfiel als bei den früheren Anordnungen.

8) Einen unverkennbaren Einfluſs übt auf das Auftreten einer Zeitdifferenz zwischen Ladungs- und Entladungsfunken die Luftbeschaffenheit zwischen *den Elektroden des letzteren Funkens* aus. Die Vorrichtung Fig. 12 Taf. III wurde in der bekannten Weise mit dem Schlierenapparate combinirt, so daſs die Kugeln $bn$ durch die Kugeln des Illuminators ersetzt wurden; die Kugeln $am$ waren hintereinander im Centrum des Sehfeldes angebracht. War nun das Verhältniſs der Condensatoren $C : D = 1 : 3{,}5$, die Schlagweite $am = 10$ Mllm., so wurde eine veränderliche Zeitdifferenz bei $nb = 2{,}9$ bis 1,0 beobachtet. Bei $nb = 1{,}2$ bis 1,3 sah man unter 50 Fällen mindestens 20 Wellenprojectionen, die meisten von 20 bis 25 Mllm. Durchmesser [1]).

1) Es gelang bei diesen Versuchen nicht so häufig wie bei früheren ein Wellenbild im Sehfelde zu sehen. Nähert man sich der Gränze, bei welcher die Zeitdifferenz des Funkenpaares stets = Null wird, so haben schon vorher viele, sogar die meisten Funkenpaare eine verschwindende Zeitdifferenz. Bei letzteren Versuchen hatte ich mit gröſserer Vorsicht auf die Contactstellen geachtet, als es vielleicht früher der Fall war.

Nun wurde zwischen den Elektroden des Entladungsfunkens im Illuminator die Luft durch Ströme verschiedener Gase verändert. Einige Resultate stelle ich in Folgendem zusammen.

| Luftbeschaffenheit zwischen den Elektroden des Entladungsfunkens | Veränderung am mittleren Durchmesser des Wellenbildes |
|---|---|
| Heftiger Strom atmosph. Luft | Durchmesser ein wenig vergrößert |
| Langsamer Strom von Kohlensäure | Mittl. Durchm. sehr stark verkleinert |
| Langsamer Strom von Leuchtgas | Wellenbilder gänzlich verschwunden |

Einfach ist folgender Versuch: Brachte ich unter den horizontal gestellten Elektroden des Illuminator-Funkens $5\frac{1}{2}$ Zoll entfernt eine Lichtflamme an, so sah man den mittleren Wellendurchmesser sehr rasch kleiner werden, bis er fast verschwand. Nach Entfernung der Flamme wuchs er ebenso rasch auf den anfänglichen Mittelwerth.

Endlich verfällt man bei obigen Versuchen unabsichtlich auf eine Thatsache, welche ganz von selbst den Einfluſs der Luftbeschaffenheit nachweist. Bei allen Beobachtungen war dafür gesorgt, daſs die einzelnen Ladungsfunken (also auch die entsprechenden Entladungsfunken) sich höchstens in 0,6 Secunden folgten, damit die Luft zwischen den Elektroden jedenfalls Zeit zum Zurückkehren in ihre normale Beschaffenheit hatte. Wurde nun die Elektricitätserregung so gesteigert, daſs der Doppelfunken sich in der Secunde 20 bis 30 mal wiederholte, so sah man den mittleren Wellendurchmesser sehr merklich abnehmen; er konnte sogar auf Null gebracht werden, wenn die Rotation der Influenzmaschine noch mehr gesteigert wurde. Offenbar hatte die Luft zwischen den sehr nahen Elektroden des *Entladungsfunkens* nicht Zeit, ihre Temperaturerhöhung bis zur nächsten Entladung auszugleichen, die mittlere Zeitdifferenz zwischen Ladung und Entladung wurde kleiner.

9) Herr Riefs hat, wie schon früher erwähnt, zur Erklärung mehrerer Erscheinungen schon längst die Annahme ausgesprochen, daſs der elektrische Funken erst einige Zeit

später ausbricht, als die Elektroden die dazu nöthige Dichtigkeit erlangt haben, und dafs, wenn diese Dichtigkeit durch Influenz gesteigert worden, vor dem Funken eine Glimmlichtentladung eintreten kann. Der Funke schliefst somit eine bereits früher eingetretene, lichtlose, oder lichtschwache Entladung. (Abhandlungen zu der Lehre von der Reibungs-Elektricität S. 58 bis 61.) Mir scheint diese Annahme gerade für die vorliegenden Versuche, bei welchen die entladenden Elektroden stets geringen Abstand hatten, berechtigt zu seyn. Bei diesen Versuchen würde also der Beleuchtungsmoment den Augenblick bezeichnen, in welchem die lichtschwache Entladung durch den eigentlichen Entladungsfunken geschlossen wird, während die ersten lichtschwachen Stadien optisch unwirksam bleiben.

Wenn auf den Elektroden *bn* Fig. 1 Taf. III eine lichtschwache die gesammte Entladung unter den vorausgesetzten Umständen beginnt, so mufs vor dem Eintritt des Funkens nicht nur eine Abnahme der elektrischen Dichte auf den Elektroden, sondern auch eine Veränderung der Luftbeschaffenheit im Schlagraume als sehr wahrscheinlich angenommen werden. Es läfst sich in der That sehr leicht durch denselben optischen Apparat zeigen, dafs die Glimmlichtentladung einen solchen Einfluſs ausübt.

Ein Buchsbaumstäbchen mit abgerundeten Enden, ungefirnifst, wurde mit der Elektricitätsquelle (Elektrophormaschine) verbunden und dem freien Ende eine zur Erde abgeleitete Metallkugel genähert. Im Dunkeln glimmte das Stäbchen an seiner Oberfläche nicht allein an seinem Ende, sondern noch einige Centimeter rückwärts. Wurde die Vorrichtung vor dem Hauptlinsensystem des optischen Apparates bei constanter Lampenbeleuchtung betrachtet, so erblickte man eine wallende Luftbewegung, welche sich flammenartig von dem Stabe nach der Kugel hinzog.

Der Stab wurde mit einer schlanken Spitze vertauscht. Diese glimmte bei schwacher Elektrisirung nur als heller Punkt. Bei stärkerer jedoch bildete sich unter fühlbarem Luftstrome ein blaurother Lichtschweif ohne alles Geräusch

bis zur Kugel, in welchem sich Streifen oder Büschelfunken durchaus nicht unterscheiden liefsen. Der optische Apparat zeigte im Centrum des Lichtschweifes einen ruhigen, schattirten Faden, der sich aus der Lage des Schattens als optisch weniger dicht mit Rücksicht auf die Umgebung erwies. Dieser Faden zertheilte sich um die ableitende Kugel und noch hinter dieser letzteren sah man den wallenden Luftstrom.

Es mufs nun bemerkt werden, dafs diese Erscheinungen aus der blofsen strömenden Luftbewegung nicht erklärt werden können, denn ein blofser kalter Luftstrom, aus einem Blasebalg etwa, kann viel heftiger seyn, ohne vor dem optischen Apparate irgend sichtbare Erscheinungen zu veranlassen, wenn nicht Temperaturdifferenzen etc. mitwirken, um Dichtigkeitsunterschiede in den bewegten Luftschichten zu veranlassen. Man bemerkt auch in der That die wallende Luftbewegung bei den obigen Versuchen nur in dem Theile des Luftstromes, welcher mit der glimmenden Stelle in unmittelbarer Berührung war. Daher wird man wohl eine wenn auch geringe Temperaturerhöhung in den beim Glimmen betheiligten Luftschichten voraussetzen müssen.

Eines leicht auszuführenden Versuches will ich noch hier gedenken, welcher sich mit der Entladungsvorrichtung Fig. 1 Taf. III anstellen läfst und welcher sich ebenfalls zum Theil aus den besprochenen Umständen erklärt. Anstatt der Elektrophormaschine verband ich den einen Pol eines sehr kräftigen Inductors mit *Q* Fig. 1 Taf. III, den andern mit *e*, alles Uebrige blieb ungeändert. *D* war ein Quecksilbercondensator mit ganzer Füllung. Die Luftstrecke *ma* betrug 12 Mllm., *bn* jedoch war sehr klein (0,3 Mllm.). Als nun die Leitungen so gekrümmt waren, dafs die beiden Funken in einer geraden Linie im rotirenden Spiegel gesehen wurden, erschien der Ladungsfunke schon bei mäfsiger Rotation als breites mattleuchtendes Band, welches mit einer hellen Linie anfing, da der Oeffnungsfunke des Inductoriums mit einem hellen, fadenförmigen Funken beginnt, durch dessen Funkenkanal sich der Strom in Form der bekannten

mattleuchtenden Aureole als verhältnifsmäfsig lange andauernde Lichterscheinung ergiefst. Der Entladungsfunke *bn* erschien im Spiegel bei jedem Schlage des Interruptors neben dem Bande als eine prächtige Funkenreihe, deren einzelne Lichtpunkte durch ganz dunkle Zwischenräume getrennt waren; letztere waren um so kleiner, je kleiner die Luftstrecke *bn*. Die ganze Erscheinung ist nichts weiter, als eine intermittirende Entladung, über deren Eigenthümlichkeiten ich noch besonders zu referiren gedenke. Der Oeffnungsstrom ladet den Condensator continuirlich, die Entladung erfolgt stofsweise. Es fällt nun sofort auf, dafs der erste Funke jener Funkenreihe nicht allein in vielen Fällen der Zeit nach sehr merklich hinter dem Anfange des Ladungsstromes zurückbleibt, sondern dafs er auch an Helligkeit die übrigen Funken der Reihe weit übertrifft. Für den ersten Entladungsfunken gelten die obigen Betrachtungen, während sie für die folgenden Entladungsstöfse der Funkenreihe zum Theil wegfallen, daher der Unterschied in der Intensität.

Fafst man das Ergebnifs der vorhergehenden Paragraphen zusammen, so dürfte sich dasselbe in folgendem Resultate wiedergeben lassen:

*Werden zwei gegenüberstehende Elektroden plötzlich entgegengesetzt geladen, so kann vor dem Ausbruche eines Funkens eine merkliche Zeitdauer vorhergehen, während welcher sowohl die Dichte auf den Elektroden als die Beschaffenheit des Schlagraumes durch dunkle Entladung geändert wird. Dieser Procefs vollzieht sich nur dann in unmerklich kurzer Zeit, wenn die plötzlich auf den Elektroden hergestellte Spannung um Vielfaches gröfser ist, als überhaupt zur Funkenbildung erforderlich. Von wesentlichem Einflusse sind aufser der elektrischen Dichte die Beschaffenheit und Form der Elektroden, aufserdem die Beschaffenheit des den Schlagraum erfüllenden Gases. Bei der normalen Funkenentladung in Gasen findet eine Discontinuität in der mechanischen Wirkung auf der Funkenbahn statt.*

# III. *Ueber eine neue Methode die Widerstände galvanischer Ketten zu messen;*

*von Dr. A. von Waltenhofen,*
Professor am Polytechnicum zu Prag.

Die Schwierigkeiten, welche genauen Messungen der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes galvanischer Ketten im Wege stehen, sind durch die Veränderungen bedingt, welche diese Gröfsen in Folge der Elektrolyse der Ladungsflüssigkeiten erleiden. Diese Veränderungen, Polarisation und Uebergangswiderstand, sind der Natur der Sache nach Functionen der Stromintensität. — In der That hat man schon längst auch durch directe Versuche nachgewiesen, dafs die Polarisation mit der Stromstärke wächst und auch bezüglich des Uebergangswiderstandes läfst sich leicht constatiren, dafs er mit der Stromstärke veränderlich ist [1]).

1) Diese Folgerung ergiebt sich nach meiner Ansicht schon aus der von Poggendorff (Annalen Bd. 54, S. 170) bei Ketten mit Einer Flüskeit nachgewiesenen Thatsache, dafs man für die elektromotorische Kraft und den Widerstand solcher Ketten (bei Anwendung der Ohm'schen Methode) in der Regel desto gröfsere Werthe findet, je gröfser man den Widerstand des Schliefsungsdrahtes genommen hat. — Offenbar hat man es hier nicht nur mit den durch die Polarisation bedingten Veränderungen der elektromotorischen Kraft zu thun, denn durch diese allein liefse sich das beschriebene Verhalten der inconstanten Ketten nicht erklären. Bliebe nämlich der Widerstand der Kette constant und unterläge nur die elektromotorische Kraft den Aenderungen durch die Polarisation, so könnte der nach der Ohm'schen Methode aus den bei den Schliefsungswiderständen $l_1$ und $l_2$ beobachteten Stromstärken $s_1$ und $s_2$ berechnete Werth des Kettenwiderstandes $\frac{s_2 l_2 - s_1 l_1}{s_1 - s_2}$ nicht desto gröfser ausfallen, je gröfser die Widerstände $l_1$ und $l_2$ genommen werden; die Gröfse $\frac{s_2 l_2 - s_1 l_1}{s_1 - s_2}$ müfste vielmehr stets dem Betrage $u + \frac{p_1 - p_2}{s_1 - s_2}$ gleichkommen, wobei $u$ den als unveränderlich vorausgesetzten Kettenwiderstand und $p_1$ und $p_2$ die bei den Stromstärken $s_1$ und $s_2$ stattfindenden Polarisationen vorstellen. Nimmt man nun die Widerstände $l_1$ und $l_2$ immer gröfser, so werden dadurch die Strom-

Gleichwohl ist es nicht möglich, für die Abhängigkeit der Polarisation und des Uebergangswiderstandes von der Stromstärke so allgemeine und bestimmte Gesetzmäfsigkeiten zu ermitteln, dafs es möglich wäre, diese Aenderungen bei den Messungen der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes einer Kette in Rechnung zu bringen. Man ist daher darauf hingewiesen, die Versuche, aus welchen die Constanten einer hydroelektrischen Kette abgeleitet werden sollen, von vornherein so einzurichten, dafs dabei Polarisation und Uebergangswiderstand auf ein Minimum reducirt sind.

Was die Bestimmung der elektromotorischen Kraft betrifft, hat Poggendorff diesem Principe durch das sinnreiche Verfahren seiner Compensationsmethode Rechnung getragen. Indem dabei die Stromstärke in der untersuchten Kette ganz aufgehoben wird, entfällt der Einfluſs der Polarisation vollständig und wird die Messung der elektromotorischen Kraft in einer ebenso exacten als eleganten Weise ermöglicht [1]).

stärken und somit auch die Werthe $p_1$ und $p_2$ fortwährend verkleinert und auch deren Differenz $p_1 - p_2$ endlich verschwindend klein. Hieraus geht hervor, dafs — wenn der Kettenwiderstand constant bliebe — nicht nur von einer Zunahme des dafür gefundenen Werthes bei wachsendem Schliefsungswiderstande nicht die Rede seyn könnte, sondern derselbe vielmehr abnehmend einem Gränzwerthe sich nähern müfste. Nach welchen Gesetzen der Kettenwiderstand sich ändert und welche Ursachen dabei zusammenwirken, ist zwar noch nicht hinreichend aufgeklärt; doch ist die Annahme, dafs hier die Aenderungen des Uebergangswiderstandes maafsgebend sind, um so weniger zweifelhaft, als die fraglichen Widerstandsänderungen, wie ich später nachweisen werde, auch bei gewissen constanten Ketten vorkommen. Es giebt übrigens, wie ich gleichfalls später zeigen werde, auch Ketten, deren Widerstand bei abnehmender Stromstärke nicht gröfser, sondern vielmehr kleiner wird. Beides hängt mit der Thatsache zusammen, dafs in den einzelnen Fällen die durch die Elektrolyse ausgeschiedenen Stoffe, welche den Uebergangswiderstand bedingen, bald besser bald schlechter leiten als der Elektrolyt. (Wiedemann, Galv. I, 430.)

1) Dabei wird allerdings vorausgesetzt, dafs man die elektromotorische Kraft der untersuchten Kette (nach der Formel $e = Sl$) aus der Stromintensität und dem Widerstande in der Nebenschliefsung bestimme;

Weniger vollkommen entspricht dem besagten Principe die Fechner'sche Methode (des »langen Multiplicators«), welche aus der Absicht hervorgegangen ist, durch Anwendung sehr grofser Schliefsungswiderstände die Stromintensitäten, unabhängig von den Kettenwiderständen, den elektromotorischen Kräften der verglichenen Ketten proportional zu machen. — Die dadurch bedingten geringen Stromintensitäten reduciren auch die Polarisation auf einen sehr kleinen Betrag, und diesem Umstande verdankt diese Methode auch, wie schon Poggendorff hervorgehoben hat, ihre Brauchbarkeit [1]).

Wesentlich anders verhält sich die Sache mit den Widerstandsmessungen [2]). Hier tritt uns nämlich die Schwierigkeit entgegen, dafs es unstatthaft ist, die Action der untersuchten Kette durch Einschaltung grofser Widerstände auf so kleine Stromintensitäten einzuschränken, als nöthig wäre, um die Einflüsse der Polarisation und des Uebergangswiderstandes und ihrer Aenderungen von einer Mes-

denn das andere Verfahren, welches nur das Verhältnifs der elektromotorischen Kräfte der verbundenen Ketten (nach der Formel $\frac{E}{e} = 1 + \frac{a}{l}$) aus den Widerständen in der Hauptleitung und Nebenschliefsung ermittelt, unterliegt, wie ich nachgewiesen habe, in nicht unbeträchtlichem Maafse dem Einflusse der in der compensirenden Kette unvermeidlichen Polarisation. (Ueber die Polarisation constanter Ketten usw.« Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 49.)

1) Pogg. Ann. Bd. 54, S. 170. Nach meinen Erfahrungen gestattet die Fechner'sche Methode nächst den Poggendorff'schen die genauesten (freilich nur relative) Messungen.

2) Es ist hier natürlich von Kettenwiderständen die Rede und ich bemerke gelegentlich ein- für allemal, dafs ich für den Kettenwiderstand den Ausdruck »*innerer*« Widerstand gebrauchen werde, im Gegensatze zu dem »*äufseren*« Widerstande im Schliefsungsbogen. Dagegen werde ich die gewöhnlichen aber ganz unpassenden Bezeichnungen: »wesentlicher« und »aufserwesentlicher« Widerstand durchweg vermeiden; denn einerseits ist für die resultirende Stromstärke der Widerstand des Schliefsungsbogens genau ebenso wesentlich wie jener der Stromquelle und anderseits kann man sich im Allgemeinen den Widerstand der Stromquelle ebenso gut wie jenen des Schliefsungsbogens als veränderlich, beziehungsweise auf Null reducirbar, vorstellen.

sung zur anderen unschädlich zu machen. — Die Messung des Kettenwiderstandes nach den bisherigen Methoden [1]) setzt nämlich voraus, dafs die Stromesänderungen noch genau gemessen werden können, welche durch Ein- oder Ausschaltung von Widerständen, die im Vergleiche mit dem zu messenden nicht sehr grofs seyn dürfen, hervorgebracht werden. — Diese Stromesänderungen werden aber bei Vergrö-fserung des Gesammtwiderstandes bald unmefsbar klein, weil der Differentialquotient der Stromstärke nach dem Widerstande, wie die Ohm'sche Formel zeigt, dem Quadrate des Gesammtwiderstandes verkehrt proportional ist.

Es müfste daher bei der Messung innerer Widerstände auf die Vortheile, welche die Anwendung kleiner Stromstärken mit sich bringt, von vornherein verzichtet werden, wenn dieſs nicht auch auf einem anderen Wege erzielt werden könnte.

Um die Stromintensität einer Kette zu vermindern, haben wir zwei Mittel: die Vergröfserung des Widerstandes und die Verkleinerung (beziehungsweise Compensation) der elektromotorischen Kraft. — Wenn wir die Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft in's Auge fassen, sehen wir, dafs das Erstere bei der Fechner'schen, das Letztere bei der Poggendorff'schen Methode der Fall ist. — Insofern es sich aber um Widerstandsmessungen handelt, wurde bereits hervorgehoben, dafs eine beliebige Verminderung der Stromstärke durch Vergröfserung des Schliefsungswiderstandes unstatthaft ist. Es entsteht sonach die Frage, ob vielleicht auf dem zweiten Wege (der Com-

1) Diese Methoden sind sämmtlich nichts anderes, als mehr oder weniger bequeme Modificationen des Ohm'schen Verfahrens: den Widerstand der untersuchten Kette aus den bei verschiedenen Widerständen im Schliefsungsbogen stattfindenden Stromstärken abzuleiten; diese Ableitung mag direct geschehen, wie bei der Ohm'schen und bei der dritten Wheatstone'schen Methode: oder indirect, wie bei den zwei ersten Wheatstone'schen Methoden, indem man das Galvanometer durch Nebenschliefsungen auf gleichem Stande erhält, während man den Gesammtwiderstand des Schliefsungskreises verändert.

pensation) eine Messung dieser Art ermöglicht werden könne.

Die Messung des Widerstandes einer vollständig compensirten Kette ist allerdings nicht denkbar, weil nach den Kirchhoff'schen Gesetzen alle in einem beliebigen Systeme von Leitern vorhandenen Stromintensitäten von dem Widerstande eines diesem Systeme angehörigen *stromlosen* Leiters unabhängig sind. Der Widerstand dieses Leiters kommt aber sofort in Rechnung, sobald die im Leiter vorhandene Stromstärke von Null verschieden, wenn auch sehr klein ist.

Dieſs findet z. B. statt, wenn man die untersuchte Kette zuerst nach dem Poggendorff'schen Verfahren compensirt und hierauf eine sehr kleine Aenderung des Widerstandes entweder in der Strombahn der compensirenden Kette oder in der Nebenschlieſsung vornimmt, wodurch das Gleichgewicht der Compensation gestört und ein beliebig schwacher Strom in der compensirten Kette hervorgerufen wird.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob und in wie fern dieser Vorgang geeignet sey, eine brauchbare Methode zur Messung des Widerstandes der compensirten Kette an die Hand zu geben.

Die Rechnung lehrt, daſs die besagten Stromesänderungen in der Nebenschlieſsung und in der Strombahn der compensirten Kette verkehrt wie die Widerstände der genannten Strombahnen sich verhalten und somit eine sehr einfache Relation zur Bestimmung des gesuchten Kettenwiderstandes darbieten. Nachdem ich mich ferner durch Versuche auch von der practischen Brauchbarkeit dieser Art von Widerstandsmessungen überzeugt habe, glaube ich auf die Erörterung der angedeuteten neuen Methode und ihrer Anwendungen näher eingehen zu sollen, eine Aufgabe, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bildet.

Die Widerstände in den Strombahnen der compensirenden, dann der compensirten Kette und endlich der Nebenschlieſsung sollen künftighin immer beziehungsweise mit $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$ bezeichnet werden und die in den genannten drei

Strombahnen vorhandenen Stromstärken der Reihe nach mit $A$, $B$ und $C$; die elektromotorischen Kräfte der Ketten in $\alpha$ und $\beta$ sollen $a$ und $b$ heifsen. Endlich sollen die Widerstände der in $\alpha$ und $\beta$ befindlichen Ketten mit $U$ und $u$ und die ihrer Zuleitungen mit $R$ und $r$ bezeichnet werden, so dafs man hat: $\alpha = U + R$ und $\beta = u + r$. — Für den Fall der Compensation, wobei also $B = 0$ wird, müssen die Stromstärken in $\alpha$ und $\gamma$ gleich und sollen mit $A_0 = C_0$ bezeichnet werden. — Bekanntlich findet man nun, nach Poggendorff, $b$ durch die Relation $b = \gamma C_0$. — Um nun, nach meiner Methode, auch den Widerstand $\beta$ zu suchen, wird — durch eine Aenderung des Widerstandes $\alpha$ — das Gleichgewicht der Compensation soweit gestört, dafs $B$ einen mefsbaren Werth annimmt und $C$ um einen mefsbaren Betrag von $C_0$ abweicht; es gilt dann, wie ich sogleich zeigen werde, die Gleichung $\beta = \gamma \frac{C_0 - C}{B}$. — Der Beweis dafür ergiebt sich sehr einfach in folgender Weise.

Denkt man sich, bei einem beliebigen Verhältnisse der Widerstände $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$, wobei also $B$ im Allgemeinen von Null verschieden seyn wird, durch eine sehr kleine Aenderung von $\alpha$ eine entsprechende Aenderung der vorhandenen Stromintensitäten bewirkt, so gelangt man mit Rücksicht auf die Principien des Ohm'schen Gesetzes unmittelbar zur Gleichung:

$$\beta\, dB = \gamma\, dC$$

oder, wenn man die mit $A$ gleichlaufenden Ströme als positiv und somit $C$ als negativ gelten läfst, zur Gleichung:

$$\beta\, dB = -\gamma\, dC.$$

Die Integration führt, da für $B = 0$, $C = C_0$ wird, zur Relation:

$$\beta B = \gamma (C_0 - C)$$

und somit zu der zu beweisenden Gleichung

$$\beta = \gamma \frac{C_0 - C}{B}.$$

Kennt man also den Widerstand $\gamma$ der Nebenschliefsung und mifst die durch die Störung der Compensation

bewirkten Stromesänderungen $C_0 - C$ und $B$, so gelangt man nach obiger Formel sofort zur Kenntnifs von $\beta = u + r$ und — nach Abrechnung des Widerstandes $r$ der Verbindungsdrähte usw. — zur Kenntnifs des gesuchten Kettenwiderstandes $u$ selbst.

Läfst man den Strom $B$ als positiv gelten, wenn er im Sinne der compensirten Kette $b$ gerichtet ist, so kann man sagen, *dafs $B$ positiv oder negativ ausfalle, je nachdem $\alpha$ nach geschehener Compensation vergröfsert oder verkleinert wird. Im ersteren Falle wird auch $C_0 - C$ positiv, im zweiten negativ seyn.* — Eine Vergröfserung oder Verkleinerung von $\alpha$ bewirkt nämlich beziehungsweise eine Abnahme oder Zunahme der Ströme $A$ und $C$, jedoch in einem rascheren Verhältnisse bei $A$ als bei $C$. — Da nun aber im Schliefsungskreise der combinirten Kette (d. i. des Systems der beiden mit gleichnamigen Polen conjugirten Ketten) immer der Strom $C$ im gemeinschaftlichen Schliefsungsbogen $\gamma$ der Summe der Ströme $A$ und $B$ in den Strombahnen $\alpha$ und $\beta$ der beiden conjugirten Ketten gleich seyn mufs, so wird $B = C - A$ im ersten Falle positiv, im zweiten negativ seyn müssen. — Würde man statt $\alpha$, $\gamma$ verändern — was übrigens selbstverständlich bei Anwendung der in Rede stehenden neuen Methode unzulässig wäre — so würde eine Vergröfserung oder Verkleinerung dieses Widerstandes ebenfalls beziehungsweise eine Abnahme oder Zunahme der Ströme $A$ und $C$ bewirken, aber bei $C$ in einem rascheren Verhältnisse als bei $A$. Bei diesem Verfahren würde also $B$ im ersten Falle negativ und im zweiten positiv werden.

Die Beweise dieser Sätze ergeben sich einfach aus der Vergleichung der Differentialquotienten von $A$ und $C$ nach $\alpha$ und $\gamma$ in folgender Weise.

Für $A$ und $C$ gelten, wie aus der beigefügten Anmerkung [1]) ersichtlich ist, die Relationen:

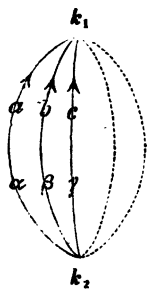
1) Denkt man sich $n$ mit den elektromotorischen Kräften $a$, $b$, $c$ .... behaftete Leiter, welche die Widerstände $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ .... besitzen, zwi-

$$A = \frac{a}{\alpha} - \frac{W}{\alpha}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta}\right)$$

$$C = \quad - \frac{W}{\gamma}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta}\right)$$

wobei zur Abkürzung

schen zwei Knotenpunkten (in nebenstehender Figur $k_1$ und $k_2$) so angeordnet, dafs alle vorhandenen elektromotorischen Kräfte in gleichem Sinne wirken, (wie es in der Figur durch die vom zweiten zum ersten Knotenpunkt gerichteten Pfeile angedeutet ist), und nenne man die in den aufgezählten Leitern resultirenden Ströme der Reihe nach $A, B, C \ldots$, so gelangt man durch Anwendung der bekannten Gesetze der linearen Stromverzweigung und indem man $\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma} + \ldots = \frac{1}{W}$ setzt, zu nachstehenden, in etwas anderer Form zuerst von Poggendorff abgeleiteten Gleichungen:




$$A = \frac{a}{\alpha} - \frac{W}{\alpha}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta} + \frac{c}{\gamma} + \ldots\right)$$

$$B = \frac{b}{\beta} - \frac{W}{\beta}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta} + \frac{c}{\gamma} + \ldots\right)$$

$$C = \frac{c}{\gamma} - \frac{W}{\gamma}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta} + \frac{c}{\gamma} + \ldots\right)$$

usw.

Aus diesen Gleichungen ergiebt sich, wenn nur drei Leiter, $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$ vorhanden sind und $c = 0$ angenommen wird,

$$A = \frac{a}{\alpha} - \frac{W}{\alpha}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta}\right)$$

$$B = \frac{b}{\beta} - \frac{W}{\beta}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta}\right)$$

$$C = \quad - \frac{W}{\gamma}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta}\right).$$

Betrachtet man nun $\gamma$ als den Schliefsungsbogen der aus $a$ und $b$ combinirten zusammengesetzten Kette und nimmt in diesem Sinne den numerischen Werth von $C = \frac{W}{\gamma}\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta}\right)$ positiv, so erhält man durch Differentiation dieser Gleichung für $A$ und $C$ die obigen Differentialquotienten.

Es mag hier gelegentlich bemerkt werden, dafs wegen

$$\gamma C = W\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta}\right),\ B = \frac{b}{\beta} - \frac{\gamma C}{\beta} \text{ also } \beta = \frac{b - \gamma C}{B}$$

ist. Erwägt man nun, dafs, wie bereits bemerkt wurde, $b = \gamma C_0$, so erhält man $\beta = \frac{C_0 - C}{B}$ wie oben.

$$\frac{1}{\alpha}+\frac{1}{\beta}+\frac{1}{\gamma}=\frac{1}{W}$$

gesetzt worden ist. — Durch Differentiation erhält man sofort:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dA}{d\alpha}&=-\left(\frac{1}{\beta}+\frac{1}{\gamma}\right)\left[a\left(\frac{1}{\beta}+\frac{1}{\gamma}\right)-\frac{b}{\beta}\right]\frac{W^2}{a^2}\\ \frac{dC}{d\alpha}&=-\frac{1}{\gamma}\left[a\left(\frac{1}{\beta}+\frac{1}{\gamma}\right)-\frac{b}{\beta}\right]\frac{W^2}{a^2}\end{aligned}\right\}\ \text{I.}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{dA}{d\gamma}&=-\frac{1}{\alpha}\left[\frac{a}{\alpha}+\frac{b}{\beta}\right]\frac{W^2}{\gamma}\\ \frac{dA}{d\gamma}&=-\left(\frac{1}{\alpha}+\frac{1}{\beta}\right)\left[\frac{a}{\alpha}+\frac{b}{\beta}\right]\frac{W^2}{\gamma^2}\end{aligned}\right\}\ \text{II.}$$

Hieraus ergibt sich vermöge I.

$$\frac{dA}{d\alpha}:\frac{dC}{d\alpha}=1+\frac{\gamma}{\beta}\quad\text{III.}$$

und vermöge II.

$$\frac{dC}{d\gamma}:\frac{dA}{d\gamma}=1+\frac{\alpha}{\beta}\quad\text{IV.}$$

Die Gleichungen I. zeigen, dafs eine Zunahme von $\alpha$ eine Abnahme von $A$ und $C$ bewirkt, welche vermöge III. bei $A$ rascher als bei $C$ vor sich geht.

Die Gleichungen II. zeigen, dafs eine Zunahme von $\gamma$ ebenfalls eine Abnahme von $A$ und $C$ bewirkt, welche jedoch vermöge IV. bei $C$ rascher als $A$ vor sich geht.

Was nun die Ausführung meines Mefsverfahrens betrifft, so ist zunächst dafür Sorge zu tragen, dafs die Stromintensitäten $B$ und $C_0 - C$ hinreichend genau gemessen werden können.

Befindet sich in der Leitung $\beta$, wie es gewöhnlich der Fall ist, ein Multiplicator, so mufs derselbe graduirt und seine Angaben auf eine bestimmte Stromeinheit zurückgeführt seyn. Dieser Anforderung läfst sich durch Anwendung der Poggendorff'schen Graduirungsmethode [1]) leicht und vollkommen entsprechen, wenn man auch den Werth des bei der Graduirung benutzten Einheitsstromes genau ermittelt hat. — Ich habe bei meinen Versuchen zur Messung von $B$ eine Sinusbussole angewendet, die ich jedoch

1) Pogg. Ann. Bd. 56, S. 324.

ebenfalls nach der Poggendorff'schen Methode graduirt hatte, um — ohne erst das Gewinde drehen zu müssen — unmittelbar aus dem jedesmaligen Ablenkungswinkel die Stromintensität entnehmen zu können.

Da man nur kleine Werthe von $B$ anwenden darf, wenn man sich der Vortheile des in Rede stehenden Meſsverfahrens nicht theilweise begeben will, so werden auch die Differenzen $C_0 - C = \frac{\beta}{\gamma} B$ verhältniſsmäſsig klein seyn und daher ein entsprechend empfindliches Rheometer in der Leitung $\gamma$ nothwendig machen. — Ich habe znr Messung von $C_0 - C$ eine Gaugain'sche Tangentenbussole mit Multiplicatorgewinde benutzt. — Da übrigens $C_0 - C$ im Vergleiche mit $B$ offenbar desto gröſser ausfällt, je gröſser der Quotient der Widerstände $\frac{\beta}{\gamma} = \frac{u+r}{\gamma}$ ist, wobei man $r$ und $\gamma$ innerhalb gewisser Grenzen nach Belieben wählen kann, so hat man in der Anordnung der Leitungen $r$ und $\gamma$ auch ein Mittel, dafür Sorge zu tragen, daſs die einem gewissen $B$ entsprechende Differenz $C_0 - C$ nicht zu klein ausfällt, um mit den zu Gebote stehenden Instrumenten hinreichend genau bestimmt zu werden; es wird nämlich offenbar immer $C_0 - C > \frac{r}{\gamma} B$ seyn. — Uebrigens versteht es sich von selbst, daſs $r$ nicht sehr groſs im Vergleiche mit $u$ genommen werden darf; denn, wäre dieſs der Fall, so würden Verschiedenheiten in den zu messenden Kettenwiderständen $u$ auf das Verhältniſs $\frac{C_0 - C}{B}$ keinen merklichen Einfluſs üben und sich sonach einer genauen Messung entziehen. Hierauf ist auch bei der Wahl des zur Messung von $B$ dienenden Multiplicators Rücksicht zu nehmen, dessen Widerstand einen Theil von $r$ ausmacht und daher hier in Betracht kommt. Bei meinen Versuchen betrug derselbe wenig über eine halbe Siemens-Einheit [1]).

Hinsichtlich der Anordnung der Widerstände in der

1) Alle in dieser Abhandlung vorkommenden Widerstandsangaben beziehen sich auf die Siemens-Einheit.

Leitung $\alpha$ hat man zu beachten, dafs immer $\frac{a}{b} = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}$; da man nun die compensirende Kette füglich so wählt, dafs $\frac{a}{b}$ beträchtlich gröfser als 1, aber kaum gröfser als 2 ausfällt, sondern ungefähr zwischen 1,5 und 2 liegt, so werden sich die in Anwendung kommenden Werthe von $\alpha$ zwischen $\frac{\gamma}{2}$ und $\gamma$ bewegen. — Beabsichtigt man überdiefs bei den vorzunehmenden Widerstandsmessungen auch negative Werthe von $B$ in Anwendung zu bringen, so kann das Erfordernifs eintreten, $\alpha$ auch noch kleiner als $\frac{\gamma}{2}$ zu machen. — Erwägt man endlich noch, dafs die Strombahn $\alpha$ auch den Widerstand $U$ der compensirenden Kette in sich schliefst, so ergiebt sich die Nothwendigkeit, dafs die übrigen in dieser Leitung vorhandenen Widerstände $R$ kleiner als $\frac{\gamma}{2} - U$ seyn sollen. — Man wird daher gut thun die compensirende Kette und die Drähte, welche die in $\alpha$ einzuschaltenden Instrumente verbinden, von möglichst geringen Widerständen zu wählen, damit die Bedingung $R < \frac{\gamma}{2} - U$ erfüllt werden könne, ohne dafs man genöthigt wäre, die Leitung $\gamma$ von grofsem Widerstande zu nehmen, wodurch, aus den bereits erörterten Gründen, die genaue Messung der Differenzen $C_0 - C$ erschwert würde.

Bei meinen Versuchen diente als compensirende Kette in der Regel ein Kohlenzinkelement vom Widerstande 0,3 bis 0,4, während der übrige Theil der Leitung $\alpha$ bei der Nullstellung der daselbst eingeschalteten Rheostaten höchstens den Widerstand 0,025 hatte.

Der Widerstand $\gamma$ war selten gröfser als 2, wohl aber häufig kleiner als 1. Der Widerstand $r$ betrug bei meinen Versuchen nie viel über 5, in der Regel weniger als 1.

Was die passende Wahl der zur Messung von $B$ und $C_0 - C$ dienenden Rheometer betrifft, habe ich bereits das Nöthige bemerkt. Aufserdem bedarf man noch eines Rheostaten in der Leitung $\alpha$ und es ist bequem einen solchen auch in

der Nebenschliefsung $\gamma$ zur Verfügung zu haben, um diesen Widerstand leicht nach Erfordernifs bemessen und nach Belieben — der bequemeren Rechnung wegen — auch auf eine runde Zahl abgleichen zu können.

Hat man nun bei der beschriebenen Anordnung die Compensation der untersuchten Kette eingeleitet und somit $B = 0$ gemacht, so beobachtet man zunächst den gleichzeitigen Werth der Stromstärke $C_0$. — Man vergröfsert oder verkleinert [1]) nun $\alpha$ so, dafs der in $\beta$ befindliche Multiplicator z. B. zuerst im positiven Sinne die Ausschläge

$$\omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3\ \ldots\ldots$$

und dann im negativen Sinne die Ausschläge

$$\omega',\ \omega'',\ \omega'''\ \ldots\ldots$$

macht, welchen beziehungsweise die Stromstärken

$$B_1,\ B_2,\ B_3\ \ldots\ldots \text{ und } B',\ B'',\ B'''\ \ldots\ldots$$

entsprechen, und beobachtet die gleichzeitigen Stromstärken

$$C_1,\ C_2,\ C_3\ \ldots\ldots \text{ und } C',\ C'',\ C'''\ \ldots\ldots$$

in der Nebenschliefsung. — Multiplicirt man nun $\gamma$ mit den Quotienten

$$\frac{C_0 - C_1}{B_1},\ \frac{C_0 - C_2}{B_2},\ \frac{C_0 - C_3}{B_3}\ \ldots\ldots$$

und

$$\frac{C' - C_0}{B'},\ \frac{C'' - C_0}{B''},\ \frac{C''' - C_0}{B'''}\ \ldots\ldots$$

so erhält man aus den zusammengehörigen $B$ und $C_0 - C$ ebenso viele Werthe für $\beta$.

Ich will nun zur Besprechung der Versuche selbst übergehen.

Um das Mefsverfahren zu erproben, wurden zunächst constante Ketten untersucht, bei welchen man annehmen konnte, dafs ihre Widerstände während der Versuche sich nicht sehr bedeutend verändern. — Dabei wurden sehr verschiedene Werthe von $\gamma$ und $r$ und sowohl positive als negative Werthe von $B$ in Anwendung gebracht. Die befriedigende Uebereinstimmung der gefundenen Werthe von $\beta$ zeigte bald die Brauchbarkeit des besagten Verfahrens.

1) Es wird später gezeigt werden, dafs es vortheilhafter ist, positive Werthe von $B$ in Anwendung zu bringen und zu diesem Zwecke nach geschehener Compensation $\alpha$ zu vergröfsern.

Der Stand der Tangentenbussole, entsprechend der Stromstärke $C_0$, soll mit $\varphi_0$ bezeichnet werden, so wie die den kleineren Stromstärken $C_1$, $C_2$, $C_3$ ..... und den gröfseren Stromstärken $C'$, $C''$, $C'''$ ..... entsprechenden Ablenkungen beziehungsweise mit $\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_3$ ..... und $\varphi'$, $\varphi''$, $\varphi'''$ ..... In gleicher Weise sollen die correspondirenden Widerstände von $\alpha$ durch $\alpha_0$, dann $\alpha_1$, $\alpha_1$, $\alpha_3$ ..... und $\alpha'$, $\alpha''$, $\alpha'''$ ..... und jene von $R$ durch $R_0$, dann $R_1$, $R_2$, $R_3$ ..... und $R'$, $R''$, $R'''$ ..... vorgestellt werden.

## I.

Ein Daniell'sches Element wurde durch eine Kohlenzinkkette compensirt. Dabei war $\gamma = 29{,}79$ und $r = 0{,}551$, also $\beta = u + 0{,}551$. Bei der Compensation war der Stand der Tangentenbussole $\varphi_0 = 4^0\,50'$, also $C_0 = 0{,}08456 = \text{tg}\ 4^0\,50'$. Durch Vergröfserung des Widerstandes $\alpha$ wurde hierauf in der Leitung $\beta$ ein schwacher Strom im Sinne der compensirten Kette erzeugt, der an der Sinusbussole die Ablenkung $\omega_1 = 11^0$ bewirkte und die Intensität $B_1 = 0{,}05195$ hatte [1]). Der gleichzeitige Stand der Tangentenbussole war $\varphi_1 = 4^0\,25'$, entsprechend der Stromstärke $C_1 = 0{,}07724$. Sodann wurde durch Verkleinerung des Widerstandes $\alpha$ ein die compensirte Kette in entgegengesetzter Richtung durchziehender Strom von gleicher Stärke $B' = B_1$ eingeleitet, der sonach die Ablenkung $\omega' = -11^0$ hervorbrachte. Der gleichzeitige Stand der Tangentenbussole war $\varphi' = 5^0\,15'$, entsprechend der Stromstärke $C' = 0{,}09189$.

1) Die aus den Angaben der Sinusbussole abgeleiteten Werthe von $B$ und die den Ablenkungen an der Tangentenbussole entsprechenden Werthe $C$ beziehen sich auf eine und dieselbe Stromeinheit, welcher an der Tangentenbussole eine Ablenkung von 45° entsprechen würde. Um die nach dieser Einheit gemessenen Stromstärken auf chemisches Maafs (Cub.-Cent. Knallgas per Min.) zurückzuführen, hätte man sie mit 4,9 (dem Reductionsfactor der besagten Tangentenbussole) zu multipliciren. Auf jene Stromeinheit bezogen, entsprechen den Ablenkungen an der Sinusbussole 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40° und 45° beziehungsweise die Stromstärken 0,023, 0,047, 0,073, 0,101, 0,132, 0,167, 0,207, 0,253, 0,309 und 0,379 nach der Graduirungstabelle.

Aus diesen Daten ergeben sich zunächst die Verhältnifszahlen der gleichzeitigen Stromesänderungen in $\gamma$ und $\beta$, beim ersten Versuche $\frac{C_0 - C_1}{B_1} = 0{,}1409$ und beim zweiten Versuche $\frac{C' - C_0}{B_1} = 0{,}1411$, also für den ersten Versuch $\beta = 29{,}79 \times 0{,}1409 = 4{,}197$ und für den zweiten Versuch $\beta = 29{,}79 \times 0{,}1411 = 4{,}203$. Zieht man von diesem Werthe für $\beta = u + r$ den Widerstand $r = 0{,}551$ ab, so erhält man aus den beiden Versuchen beziehungsweise für den Kettenwiderstand

$$u = \begin{cases} 3{,}646 \\ 3{,}652 \end{cases}$$

zwei Werthe, deren Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig läfst, wenn man in Anschlag bringt, dafs die allen Hydroketten mehr oder weniger anhaftende Veränderlichkeit eine Präcision, wie sie bei den Widerstandsmessungen metallischer Leiter erzielt werden kann, von vornherein unerreichbar macht.

## II.

Ein Daniell'sches Element compensirt wie oben. Dabei waren die Widerstände $\gamma$ und $r$ von jenen beim vorigen Versuche sehr verschieden gewählt, nämlich

$$\gamma = 3{,}185;\ r = 5{,}229;\ \text{also}\ \beta = u + 5{,}229.$$

Bei den nachstehenden Werthen von $R$ wurden die rechts beigefügten Ablenkungen $\varphi$ und $\omega$ beobachtet.

$$R_0 = 1{,}794 \begin{cases} \varphi_0 = 36^0\,24' \\ \omega_0 = 0 \end{cases}; \quad R_1 = 2{,}794 \begin{cases} \varphi_1 = 32^0\,24' \\ \omega_1 = 7^0\,30' \end{cases};$$

$$R_2 = 4{,}294 \begin{cases} \varphi_2 = 30^0\,50' \\ \omega_2 = 10^0\,12' \end{cases};$$

Hieraus ergibt sich

$$\frac{C_0 - C_1}{B_1} = 2{,}936;\ \frac{C_0 - C_2}{B_2} = 2{,}917$$

somit $\beta = \begin{cases} 9{,}350 \\ 9{,}291 \end{cases};\ u = \begin{cases} 4{,}121 \\ 4{,}062 \end{cases}$

zwei Werthe, welche um weniger als $1\frac{1}{2}$ Proc. voneinander

abweichen und daher ebenfalls die Brauchbarkeit der Methode ersichtlich machen. Uebrigens wird man, wie bei dieser, so auch bei den folgenden Versuchsreihen bemerken, dafs die bei zunehmenden Stromintensitäten ($B$) gefundenen Werthe für den Kettenwiderstand in der Regel abnehmen. — Ich werde später auf diesen Umstand zurückkommen und zeigen, *dafs dieses bisher nur an inconstanten Ketten nachgewiesene Verhalten auch der Daniell'schen Kette in hohem Grade eigen ist, keineswegs aber allen Hydroketten, indem vielmehr einige derselben ein ganz entgegengesetztes Verhalten erkennen lassen*, aus Gründen, von welchen später die Rede seyn wird.

III.

Ein Daniell'sches Element compensirt wie oben.

$$\gamma = 3{,}185;\ r = 5{,}229$$

$$R_0 = 1{,}832 \begin{cases} \varphi_0 = 37^\circ\,30' \\ \omega_0 = 0 \end{cases};\quad R_1 = 2{,}832 \begin{cases} \varphi_1 = 33^\circ\,30' \\ \omega_1 = 8^\circ \end{cases};$$

$$R^1 = 0{,}832 \begin{cases} \varphi^1 = 43^\circ\,15' \\ \omega^1 = -13^\circ \end{cases}.$$

$$\frac{C_0 - C_1}{B_1} = 2{,}807;\ \frac{C' - C_0}{B'} = 2{,}778$$

$$\beta = \begin{cases} 8{,}940 \\ 8{,}848 \end{cases};\ u = \begin{cases} 3{,}712 \\ 3{,}619 \end{cases}.$$

IV.

Dasselbe Daniell'sche Element in derselben Weise compensirt.

$$\gamma = 1{,}760;\ r = 1{,}136$$

$$R_0 = 0{,}944 \begin{cases} \varphi_0 = 54^\circ\,30' \\ \omega_0 = 0 \end{cases};\quad R_1 = 1{,}259 \begin{cases} \varphi_1 = 52^\circ\,0' \\ \omega_1 = 10^\circ \end{cases};$$

$$R^1 = 0{,}705 \begin{cases} \varphi' = 56^\circ\,45' \\ \omega' = -10^\circ \end{cases}.$$

$$\frac{C_0 - C_1}{B_1} = 2{,}588;\ \frac{C' - C}{B'} = 2{,}615$$

$$\beta = \begin{cases} 4{,}554 \\ 4{,}602 \end{cases};\ u = \begin{cases} 3{,}417 \\ 3{,}465 \end{cases}$$

Die Uebereinstimmung der Werthe für $u$ — sie weichen nur um $1\frac{1}{10}$ Proc. voneinander ab — ist auch hier befriedigend. Dafs diese Werthe kleiner ausgefallen sind, als bei dem früheren Versuche mit demselben Elemente, ist vollkommen in Einklang mit der bekannten Erfahrung [1]), dafs der Widerstand eines Daniell'schen Elementes nach der Schliefsung zunächst durch einige Zeit sehr merklich annimmt.

Die bereits erwähnte Regel, dafs sich bei zunehmender Stromintensität eine Abnahme des inneren Widerstandes zeigt, liefs erwarten, *dafs bei Daniell'schen Ketten die nach meiner Methode bestimmten Widerstände beträchtlich gröfser ausfallen müssen, als die nach der Ohm'schen (oder Wheatstone'schen) Methode ermittelten*, weil ja bei letzterem Verfahren viel gröfsere Stromintensitäten in Anwendung kommen. — Vergleichende Beobachtungen haben diefs auch vollkommen bestätigt. — So ergab sich z. B. für die beim Versuche I. untersuchte Kette nach meiner Methode ein Widerstand von 3,65, nach der Wheatstone'schen [2]) aber nur von 2,54 Siemens-Einheiten. — Bei dieser Kette betrug die bei ersterer Methode in Anwendung gebrachte Stromstärke 0,05; dagegen wurden bei letzterer die 6 bis 18 mal gröfseren Stromstärken 0,3 und 0,9 in Anwendung gebracht. — Bei der nachstehenden Versuchsreihe lagen die nach beiden Methoden angewendeten Stromintensitäten nicht soweit auseinander, weshalb denn auch die nach beiden Methoden aufgefundenen Widerstandswerthe weniger differiren.

1) Das Nähere hierüber findet man, mit Hinweisung auf Petruschefsky's in den *Bulletins de St. Petersburg* (1853 und 1857) mitgetheilten Untersuchungen, in Wiedemann's »Galvanismus usw.« Bd. I, S. 273.

2) Zu diesem Zwecke wurde jedesmal die Leitung $r$ und die compensirende Kette ausgeschaltet, so, dafs dann $R + \gamma$ als Schliefsungsbogen der untersuchten Kette diente und die durch entsprechende Aenderung von $R$ erzielten Stromintensitäten sofort mit der in der Leitung $\gamma$ befindlichen Tangentenbussole gemessen werden konnten. Dieselbe Anordnung diente auch bei Anwendung der Ohm'schen Methode.

## V.

Ein Daniell'sches Element compensirt wie oben.

$$\gamma = 0{,}558;\ r = 0{,}522.$$

Bei successiver Vergrößerung des Widerstandes $R$ $(\alpha)$ ergeben sich für $\varphi$ und $\omega$ die mit Klammern bezeichneten zusammengehörigen Werthe

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}76^0\ 50'\\ 0\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}75^0\ 30'\\ 20^0\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}72^0\ 55'\\ 40^0\end{matrix}\right.;$$

also für $\frac{C_0 - C}{B}$ der Reihe nach die Werthe

$$\frac{C_0 - C}{B} = \left\{\begin{matrix}4{,}045\\ 4{,}029;\\ 4{,}030\end{matrix}\right.\ \beta = \left\{\begin{matrix}2{,}257\\ 2{,}248;\\ 2{,}249\end{matrix}\right.\ u = \left\{\begin{matrix}1{,}735\\ 1{,}726\\ 1{,}727.\end{matrix}\right.$$

Dieselbe Kette wurde hierauf nach der Wheatstone'schen Methode untersucht [1]) und es wurden beobachtet:

| | die Stromstärken | bei den Schliefsungswiderständen |
|---|---|---|
| 1. | 1,000 | 0,790 |
| 2. | 0,500 | 3,217 |
| 3. | 0,250 | 7,889; |

demnach ergab sich

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| aus den Beobachtungen | 1 und 2 | der Kettenwiderstand | 1,637 | | |
| » » » | 1 und 3 | » | » | 1,576 | |
| » » » | 2 und 3 | » | » | 1,455. | |

Man hat demnach für den gesuchten Widerstand

| | nach der neuen Methode: | nach der Wheatstone'schen [2]) Methode: |
|---|---|---|
| $u =$ | 1,735 | 1,637 |
| | 1,726 | 1,576 |
| | 1,727 | 1,445 |
| Mittel | 1,729 | 1,556 |

1) Das zu diesem Behufe getroffene Arrangement wurde bereits oben beschrieben. Die eingeschalteten Widerstände wurden mittelst des Rheostaten so regulirt, dafs die Tangentenbussole der Reihe nach die den angeführten Stromstärken entsprechenden Ablenkungen zeigte.

2) Dieses Wheatstone'sche Verfahren hat gegenüber dem Ohm'schen den beachtenswerthen Nachtheil, dafs das Einstellen auf bestimmte Stromintensitäten durch entsprechende Abgleichung der Widerstände mehr Zeit erfordert, als das Ablesen der Stromstärken, welche nach und nach durch beliebige Widerstandsänderungen herbeigeführt werden. — Dieser

## VI.

Ein Daniell'sches Element, compensirt wie oben.

$$\gamma = 0{,}558;\ r = 5{,}522$$

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}77^\circ\,6'\\ 0\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}73^\circ\,30'\\ 15^\circ\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}71^\circ\,36'\\ 20^\circ\end{matrix}\right.$$

$$\frac{C_0 - C_1}{B_1} = \left\{\begin{matrix}1{,}364\\ 1{,}348\end{matrix}\right.;\ \beta = \left\{\begin{matrix}7{,}613\\ 7{,}524\end{matrix}\right.;\ u = \left\{\begin{matrix}2{,}091\\ 2{,}002\end{matrix}\right.$$

Bei der Untersuchung desselben Elementes nach der Wheatstone'schen Methode wurden beobachtet:

| | die Stromstärken | bei den Widerständen |
|---|---|---|
| 1. | 1,000 | 0,748 |
| 2. | 0,500 | 3,189 |
| 3. | 0,250 | 8,033. |

Sonach erhält man

aus den Beobachtungen 1 und 2 den Kettenwiderstand 1,693
» » « 1 und 3 » » 1,680.

Man hat also für den gesuchten Widerstand

| nach der neuen Methode: | nach der Wheatstone'schen: |
|---|---|
| $u = \left\{\begin{matrix}2{,}091\\ 2{,}002\end{matrix}\right.$ | 1,693 |
| Mittel 2,031 | 1,680 |
| | 1,686. |

Zahlen, welche ebenfalls zeigen, dafs der Widerstand der *compensirten* (Daniell'schen) Kette ein Maximum ist, von welchem er sich nach Ueberschreitung der Compensation bei zunehmender Stromintensität immer weiter entfernt. — Diefs gilt natürlich ebensowohl für den Strom der (activen)

Zeitverlust beeinträchtigt die Genauigkeit der Messungen um so mehr, je veränderlicher die untersuchte Kette ist, und macht das Wheatstone'sche Verfahren für inconstante Ketten geradezu unbrauchbar. Dagegen liefert es bei constanten Ketten in der Regel wohl besser übereinstimmende Werthe, als die hier angeführten, insbesondere wenn die in Anwendung gebrachten Stromstärken nicht so weit auseinander liegen.

Was diese (dritte) Wheatstone'sche Methode vor der Ohm'schen voraus hat, ist lediglich die gröfsere Einfachheit der Formel.

Von einem besonders für sehr veränderliche Ketten empfehlenswerthen Verfahren bei Anwendung der Ohm'schen Methode wird später die Rede seyn.

Kette selbst, als auch, wenn die Kette — sobald die Compensation im entgegengesetzten Sinne überschritten — passiv, d. h. im negativen Sinne von einem Strome durchsetzt wird. — Uebrigens habe ich beobachtet — und dieſs nicht nur an veränderlichen, sondern auch an constanten Ketten — *daſs die Zahlen für den gesuchten Kettenwiderstand weniger übereinstimmen, wenn die Kette nach Ueberschreitung der Compensation im passiven Zustande untersucht wird.* — Belege dafür enthält die Anmerkung [1]). Es ist daher beim Gebrauche dieser Methode vortheilhaft, nur positive Werthe von $B$ in Anwendung zu bringen, was auch bei den nachfolgenden Versuchsreihen durchweg geschehen ist.

Die Widerstände der in den vorstehenden Versuchen angewendeten Daniell'schen Ketten variirten innerhalb der Grenzen 1,7 und 4,0, eine Verschiedenheit, welche vornehmlich in der ungleichen Beschaffenheit der benutzten Thonzellen begründet ist, deren Widerstand nicht nur von ihren Dimensionen und ihrer Dichte abhängt, sondern auch von mancherlei Nebenumständen beim Auslaugen, Trocknen usw. beeinflufst wird. — Die bei den bisher angeführten Versuchen benutzten Diaphragmen waren sämmtlich von

1) Die in der Versuchsreihe V erwähnte Kette gab bei successiver Verminderung des Widerstandes $R$ nach der Compensation

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}67^\circ\,50'\\ 0\end{matrix}\right.; \left\{\begin{matrix}78^\circ\,0\\ -20^\circ\end{matrix}\right.; \left\{\begin{matrix}79^\circ\,15'\\ -40^\circ\end{matrix}\right.; \left\{\begin{matrix}80^\circ\,30'\\ -50^\circ\end{matrix}\right.$$

$$\frac{C_0 - C}{B} = \left\{\begin{matrix}4{,}262\\ 3{,}918\\ 4{,}489\end{matrix}\right.; \beta = \left\{\begin{matrix}2{,}378\\ 2{,}186\\ 2{,}505\end{matrix}\right.; u = \left\{\begin{matrix}1{,}856\\ 1{,}664\\ 1{,}983\end{matrix}\right.$$

während die Untersuchung derselben Kette im activen Zustande die unter V angeführten viel besser übereinstimmenden Widerstandswerthe

1,735, 1,726 und 1,727

ergeben hatte. — Die in der Versuchsreihe VI erwähnte Kette gab bei gleicher Behandlung

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}77^\circ\,6'\\ 0\end{matrix}\right.; \left\{\begin{matrix}79^\circ\,20'\\ -15^\circ\end{matrix}\right.; \left\{\begin{matrix}80^\circ\,6'\\ -20^\circ\end{matrix}\right.; \frac{C_0 - C}{B} = \left\{\begin{matrix}1{,}299\\ 1{,}348\end{matrix}\right.; \beta = \left\{\begin{matrix}7{,}250\\ 7{,}529\end{matrix}\right.,$$

also, wegen $r = 5{,}522$, $u = \left\{\begin{matrix}1{,}728\\ 2{,}002\end{matrix}\right.$, während die Anwendung positiver Ströme ($B$) die besser übereinstimmenden Zahlen

2,091 und 2,002

geliefert hatte.

einer dichteren Sorte, — und ich will daher, bevor ich auf die Versuche mit inconstanten Ketten übergehe, auch noch einen Versuch mit einer Daniell'schen Kette von sehr geringem Widerstande beifügen, um die Erprobung des neuen Mefsverfahrens in gröfserer Ausdehnung nachzuweisen.

## VII.

Eine Daniell'sche Kette mit einem Diaphragma von sehr geringem Widerstande wurde durch eine Kohlenzinkkette compensirt.

$$\gamma = 1{,}000;\ r = 0{,}529$$

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \begin{cases}68^\circ\,15' \\ 0\end{cases};\ \begin{cases}67^\circ\,30' \\ 20^\circ\end{cases};\ \begin{cases}67^\circ\,0' \\ 30^\circ\end{cases}$$

$$\frac{C_0 - C}{B} = \begin{cases}0{,}915\\ 0{,}902\end{cases};\ \beta = \begin{cases}0{,}915\\ 0{,}902\end{cases};\ u = \begin{cases}0{,}387\\ 0{,}373\end{cases}$$

Dieselbe Kette, nach der Ohm'schen Methode [1]) untersucht, ergab:

| bei den Widerständen | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| die Ablenkungen an der Tangentenbussole | 62° 28′; | 47° 40′; | 37° 25′. |

Man findet daher aus (1,2) $u = 0{,}338$

und aus (2,3) $u = 0{,}300$;

es ergab sich also

| nach der neuen Methode: | nach der Ohm'schen Methode: |
|---|---|
| $u = \begin{cases}0{,}387\\ 0{,}373\end{cases}$ | $\begin{matrix}0{,}338\\ 0{,}300\end{matrix}$ |

wobei sich auch wieder die durch gröfsere Stromstärken bedingte Verminderung des Widerstandes zu erkennen gibt.

Uebrigens habe ich bereits oben erwähnt, dafs diese Widerstandsabnahme bei zunehmender Stromintensität, wie sie schon früher bei gewissen inconstanten Ketten wahrgenommen und durch die angeführten Versuche auch bei der

1) Bei der Messung nach der Ohm'schen Methode diente dieselbe Anordnung, wie sie oben bezüglich der Wheatstone'schen beschrieben wurde. Die angegebenen Ablenkungen beziehen sich daher auf dieselbe Tangentenbussole

Daniell'schen Kette nachgewiesen wurde, keineswegs allen Hydroketten eigen ist, wie sich gelegentlich aus einigen der nachstehend mitgetheilten Versuche ergeben wird. — Ich habe nämlich, um die Anwendbarkeit meiner Methode auch an inconstanten Ketten (mit Einer Flüssigkeit) zu erproben, einige Widerstandsmessungen an Kupferzinkketten vorgenommen, bei welchen in beiden durch das Diaphragma getrennten Zellen verdünnte Schwefelsäure als Ladungsflüssigkeit diente [1]).

*Bei diesen Ketten zeigte sich nun ohne Ausnahme und ganz unzweifelhaft eine Zunahme des Widerstandes bei wachsenden Stromintensitäten, also ein im Vergleiche mit der Daniell'schen Kette ganz entgegengesetztes Verhalten.* — Die mehrfach erwähnte Aenderung des Widerstandes bei der letzteren kann nicht befremden, in Anbetracht des Umstandes, dafs der Uebergangswiderstand — wie Wiedemann (»Galvanismus« Bd. I, S. 430) bemerkt — »in einzelnen Fällen sogar negativ seyn kann, wenn nämlich die durch die Elektrolyse ausgeschiedenen Stoffe besser leiten als der Elektrolyt«, — wie es denn die Wahl und Anordnung der Ladungsflüssigkeiten in der Daniell'schen Kette in der That bedingt.

Anders verhält es sich offenbar bei der früher beschriebenen, mit einem Diaphragma versehenen Kupferzinkkette in verdünnter Schwefelsäure, bei welcher sich Wasserstoff an der Kupferplatte ausscheidet, während die elektrolytische Ueberführung von Zink an dieselbe durch die Thonzelle

1) Das Diaphragma war dabei eigentlich nur beibehalten worden, um die Berührung zwischen dem Kupfer- und Zinkcylinder innerhalb der Flüssigkeit zu verhindern, was sonst durch eine andere Einrichtung der Kette hätte bewerkstelligt werden müssen. — Nebenbei wurde in dieser Weise allerdings auch die elektrolytische Ueberführung von Zink an die Kupferplatte verhindert, und somit eine von den Ursachen der Wirkungsabnahme inconstanter Ketten beseitigt, weshalb sich dann auch die so construirten Ketten beständiger zeigten, als nach Entfernung des Diaphragma. Uebrigens habe ich nicht unterlassen, mein Verfahren auch an Ketten mit einer Flüssigkeit *ohne* Diaphragma zu erproben und die bezüglichen Resultate ebenfalls in diese Abhandlung aufzunehmen.

verhindert wird. Bei solcher Anordnung mufs die Zunahme des Stromes offenbar eine Vergröfserung des Uebergangswiderstandes zur Folge haben.

Wird hingegen das Diaphragma entfernt, so wird zwar die Ausscheidung von Wasserstoff an der Kupferplatte fortdauern, aber auch die elektrolytische Ueberführung von Zink an die Kupferplatte eintreten, wodurch wieder eine Verminderung des Uebergangswiderstandes herbeigeführt wird, die man, wie gesagt, in der Abnahme des Kettenwiderstandes bei wachsender Stromstärke schon längst beobachtet hat und die auch in meinen Versuchen ihre Bestätigung finden wird.

Nach dem Gesagten läfst sich erwarten, *dafs — so lange das Diaphragma in der mit verdünnter Schwefelsäure geladenen Kupferzinkkette beibehalten wird — die Ohm'sche Methode regelmäfsig gröfsere, nach Entfernung des Diaphragma aber kleinere Werthe für den Kettenwiderstand ergeben müsse, als die Anwendung meines mit viel geringeren Stromintensitäten auszuführenden Verfahrens.* — Die gemachten Beobachtungen stimmen damit überein, — und ich glaubte diese Einzelnheiten, bevor ich in der Mittheilung meiner Untersuchung weiter gehe, erörtern zu sollen, damit die darauf beruhenden Beziehungen zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden von vornherein aufgeklärt sind, ohne erst immer von Fall zu Fall einer den Zusammenhang der Darstellung unterbrechenden Erläuterung zu bedürfen.

Nachdem die bereits angeführten Versuche mit Daniell'schen Ketten die practische Brauchbarkeit meiner Methode aufser Zweifel gestellt haben, will ich auf die Widerstandsmessungen inconstanter Ketten übergehen, welche nach diesem Verfahren ausgeführt wurden.

Die dabei benutzten Ketten waren Kupferzinkketten mit verdünnter Schwefelsäure als Ladungsflüssigkeit, und zwar entweder in der bereits beschriebenen Weise mit einem porösen Diaphragma versehen, oder ohne Diaphragma.

Mit Ketten von beiderlei Art wurden auch nach der Ohm'schen Methode Widerstandsmessungen ausgeführt,

theils um den Grad der Uebereinstimmung wiederholter Messungen für jede der beiden Methoden zu erproben, — theils aber auch, um zugleich in Erfahrung zu bringen, wie es sich mit den Veränderungen des Kettenwiderstandes bei sehr verschiedenen Stromintensitäten (wie sie eben bei beiden Methoden in Anwendung kommen) verhält.

In ersterer Hinsicht bemerke ich, dafs ich die Ohm'sche Methode, um mit derselben bei den untersuchten inconstanten Ketten, trotz ihrer Veränderlichkeit, doch einigermaafsen brauchbare Resultate erzielen zu können, in der beigefügten Anmerkung [1]) beschriebenen Weise ausgeführt habe. In

1) Man ordnet vor Allem den Versuch so an, dafs der Schliefsungswiderstand der untersuchten Kette nach Belieben augenblicklich und ohne Unterbrechung des Schliefsungskreises um einen bekannten Betrag abgeändert werden kann, was sich z. B. mit Hülfe einer Siemens'schen Widerstandsskale mit Stöpselschaltern sehr leicht bewerkstelligen läfst, oder auch mittelst einer passenden Auswahl von Widerstandsrollen, die man sich selbst mit Quecksilbernäpfen und dicken Drahtbügeln in ähnlicher Weise zur beliebigen augenblicklichen Ein- und Ausschaltung vorbereiten kann — Ist dieſs geschehen, und hat man auch alle constanten Widerstände des Schliefsungsbogens ermittelt, so beobachtet man in gleichen, aber möglichst kurzen Zeitintervallen die Stromstärken, welche sich ergeben, wenn man successive die Widerstände $l_1, l_2, \ldots . l_{n-1}, l_n$ und dann wieder, in umgekehrter Ordnung, $l_n^{-1} \ldots . . l_2$ und $l_1$ anwendet. Hat man nun z. B. in dieser Weise die den Widerständen

$$l_1, l_2, l_3, l_2, l_1$$

entsprechenden Ablenkungen der Tangentenbussole

$$\alpha, \beta, \gamma, \beta', \alpha'$$

abgelesen, so wird man die Mittelwerthe $\frac{\beta+\beta'}{2}$ und $\frac{\alpha+\alpha'}{2}$ als die den Widerständen $l_2$ und $l_1$ entsprechenden Ablenkungen annehmen. Hat man — wie vorausgesetzt — jene Ablesungen in gleichen aber möglichst kleinen Zeitintervallen gemacht, und darf man annehmen, dafs innerhalb dieser Gränzen die Veränderungen in der Kette einen der Zeit nahezu proportionalen Verlauf genommen haben, so wird man die aus den Ablenkungswerthen $\frac{\alpha+\alpha'}{2}$, $\frac{\beta+\beta'}{2}$ und $\gamma$ berechneten Stromstärken $s_1$, $s_2$ und $s_3$ als diejenigen betrachten können, welche beziehungsweise den Widerständen $l_1$, $l_2$ und $l_3$ *gleichzeitig*, d. h. auf einen und denselben Augenblick bezogen, entsprochen hätten. Die hieraus berechneten je drei, oder allgemein $\frac{n(n-1)}{1.2}$ Werthe für die elektromotorische Kraft

letzterer Hinsicht, sind die Gründe bereits erörtert worden, welche bei den besagten Kupferzinkketten *mit* einem Diaphragma eine *Zunahme*, bei jenen *ohne* Diaphragma hingegen eine *Abnahme* des Widerstandes bei wachsender Stromintensität erwarten lassen, — und somit auch das in den nachstehenden Versuchen bestätigte Ergebnifs, dafs bei jenen Ketten die Ohm'sche, bei diesen hingegen die neue Methode gröfsere Widerstandswerthe herausstellen mufs.

## VIII.

Eine mit verdünnter Schwefelsäure geladene Kupferzinkkette mit Diaphragma wurde durch eine Kohlenzinkkette compensirt.

$$\gamma = 2;\ r = 0{,}529$$

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \begin{Bmatrix}49^\circ\,55' \\ 0\end{Bmatrix};\ \begin{Bmatrix}49^\circ\,25' \\ 10^\circ\end{Bmatrix};\ \begin{Bmatrix}48^\circ\,50' \\ 20^\circ\end{Bmatrix};\ \begin{Bmatrix}48^\circ\,10' \\ 30^\circ\end{Bmatrix}$$

$$\frac{C_0 - C}{B} = \begin{Bmatrix}0{,}442 \\ 0{,}442 \\ 0{,}426\end{Bmatrix};\ \beta = \begin{Bmatrix}0{,}884 \\ 0{,}884 \\ 0{,}851\end{Bmatrix};\ u = \begin{Bmatrix}0{,}355 \\ 0{,}355 \\ 0{,}322\end{Bmatrix}$$

## IX.

Als hierauf $\gamma$ vom Betrage 2 auf den Betrag 0,984 reducirt wurde, ergab sich

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \begin{Bmatrix}67^\circ\,8' \\ 0\end{Bmatrix};\ \begin{Bmatrix}66^\circ\,20' \\ 20^\circ\end{Bmatrix};\ \begin{Bmatrix}65^\circ\,50' \\ 30^\circ\end{Bmatrix}$$

somit $\frac{C_0 - C}{B} = \begin{Bmatrix}0{,}887 \\ 0{,}854\end{Bmatrix};\ \beta = \begin{Bmatrix}0{,}873 \\ 0{,}840\end{Bmatrix};\ u = \begin{Bmatrix}0{,}345 \\ 0{,}311.\end{Bmatrix}$

Ungeachtet der Veränderlichkeit der Kette und der grofsen Verschiedenheit des Widerstandes $\gamma$ bei beiden Versuchsreihen, stimmen die fünf Werthe für $u$

0,355, 0,355, 0,322, 0,345, 0,311

doch ziemlich gut überein.

und für den inneren Widerstand entsprechen also unter dieser Voraussetzung dem Zustande der Kette zur Zeit der Ablesung der Ablenkung $\gamma$, — und ich fand unter denselben — bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens — auch bei inconstanten Ketten oft eine unerwartet befriedigende Uebereinstimmung.

Dieselbe Kette nach der Ohm'schen Methode untersucht, ergab folgende Resultate:

Widerstände: 1, 2, 3, 2, 1

Ablenkungen: 50° 0′, 39° 40′, 32° 10′, 39° 30′, 45° 45′.

Es entsprachen sonach

den Widerständen: 1, 2, 3

die mittleren Ablenkungen: 47° 52′, 39° 35′, 32° 10′.

Man erhält sonach für den Kettenwiderstand

aus (1, 2) $u = 1{,}967$

» (1, 3) $u = 1{,}640$

» (2, 3) $u = 1{,}179$.

Während die gröfste Abweichung unter den Resultaten meiner Methode in jeder der beiden mit dieser Kette ausgeführten Versuchsreihen 10 Proc. beträgt und die Mittelwerthe beider Versuchsreihen um weniger als 5 Proc. differiren, beläuft sich jene unter den Resultaten der Ohm'schen Methode auf nahezu 67 Proc. und würde noch viel gröfser ausgefallen seyn, wenn für jeden Schliefsungswiderstand nur je Eine Messung der Stromintensität gemacht worden wäre.

Uebrigens zeigt die Vergleichung der nach beiden Methoden gefundenen Widerstandswerthe die bedeutende Vermehrung des Uebergangswiderstandes durch Anwendung gröfserer Stromintensitäten; eine bereits oben erörterte Erscheinung. Auch wenn man die einzelnen Werthe, welche die Ohm'sche Methode ergab, untereinander vergleicht, findet man diese Beziehung zwischen Stromintensität und Kettenwiderstand bestätigt.

## X.

Nach Erneuerung der Flüssigkeit in derselben Kette wurden die Messungen wiederholt und ergaben folgende Resultate:

$$\gamma = 1{,}067\,;\quad r = 0{,}529$$

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}65^\circ\,37'\\ 0\end{matrix}\right.;\quad \left\{\begin{matrix}64^\circ\,40'\\ 20^\circ\end{matrix}\right.;\quad \left\{\begin{matrix}64^\circ\,0'\\ 30^\circ\end{matrix}\right.$$

$$\frac{C_2 - C}{B} = \left\{\begin{matrix}0{,}931\\ 0{,}933\end{matrix}\right.;\quad \beta = \left\{\begin{matrix}0{,}993\\ 0{,}996\end{matrix}\right.;\quad u = \left\{\begin{matrix}0{,}464\\ 0{,}467\end{matrix}\right.$$

Bei der diesen Messungen vorausgegangenen Untersuchung nach der Ohm'schen Methode wurden beobachtet:

bei den Widerständen: 1, 2, 3, 2, 1

die Ablenkungen: 45° 30', 35° 0', 28° 45', 34° 30', 41° 0'

also im Mittel: 43° 15', 34° 45', 28° 45', —, —

Demnach erhält man für den Kettenwiderstand

aus (1, 2) $u = 1{,}809$

» (2, 3) $u = 1{,}781$ [1]).

Es ergab sich demnach

| nach der neuen Methode | nach der Ohm'schen Methode |
|---|---|
| $u =$ 0,464 | 1,809 |
| 0,467 | 1,781. |

Man bemerkt auch in diesen Ergebnissen — neben der guten Uebereinstimmung der nach der neuen Methode gefundenen Werthe — die Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke in dem bereits mehrfach erwähnten Sinne.

## XI.

Um die beiden Methoden auch bei der Messung gröfserer Widerstände — bei übrigens gleicher Beschaffenheit der Kette — zu vergleichen, wurde die Thonzelle des bei den Versuchen VIII, IX und X benutzten Elementes gegen eine viel dichtere ausgewechselt, wodurch der Kettenwiderstand sehr bedeutend vermehrt werden mufste. — Die Compensation geschah wie oben.

$$\gamma = 1\,;\; r = 0{,}529$$

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}69^\circ\,50' \\ 0\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}68^\circ\,50' \\ 10^\circ\,40'\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}67^\circ\,40' \\ 21^\circ\,30'\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}66^\circ\,5' \\ 30^\circ\end{matrix}\right.$$

$$\frac{C_0 - C}{B} = \left\{\begin{matrix}2{,}785\\ 2{,}639\\ 2{,}801\end{matrix}\right.;\quad \beta = \left\{\begin{matrix}2{,}785\\ 2{,}639\\ 2{,}801\end{matrix}\right.;\quad u = \left\{\begin{matrix}2{,}256\\ 2{,}110\\ 2{,}272.\end{matrix}\right.$$

Die diesen Versuchen vorausgegangene Untersuchung nach der Ohm'schen Methode hatte ergeben:

bei den Widerständen: 1, 2, 3, 2, 1

die Ablenkungen: 29° 35', 23° 47', 20° 0', 23° 0', 26° 15

also im Mittel: 27° 55', 23° 23', 20° 0, —, —

1) Aus (1, 3) ergäbe sich $u = 1{,}798$.

Man erhält daher für den Kettenwiderstand

aus (1, 2) $u = 3{,}437$

» (1, 3) $u = 3{,}388$

» (2, 3) $u = 3{,}319$.

Die durch die Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Stromintensität bedingte Differenz der nach beiden Methoden gefundenen Widerstandswerthe (Differenz der Mittel = 1,169) hat auch hier — ungeachtet des so bedeutend veränderten Diaphragmen-Widerstandes — einen Betrag, wie er, im Einklang mit den über jene Abhängigkeit ausgesprochenen Annahmen und Erklärungen, und nach den in den früheren Versuchen vorgekommenen Beispielen, nach Maafsgabe der in Anwendung gebrachten Stromstärken zu erwarten war.

Endlich habe ich die Anwendbarkeit meiner Methode auch noch bei mit verdünnter Schwefelsäure geladenen Kupferzinkketten *ohne* Diaphragma [1]) erprobt, wie die nachstehende Versuchsreihe zeigt.

1) Eine solche Kette, auf welche sich die folgende Versuchsreihe bezieht, war aus der bei den Versuchen VIII und XI benutzten durch Entfernung der Thonzelle hergestellt worden, wobei die Berührung des Kupfer- und Zinkcylinders durch eingefügte Holzklötzchen verhindert wurde. Die ziemlich regelmäfsige Gestalt des Zwischenraumes zwischen beiden Metallcylindern gestattete hier zugleich eine annähernde Berechnung des Widerstandes bei gegebener Ladungsflüssigkeit nach der bekannten Formel $W = \frac{\sigma}{2\pi h} \log \text{nat} \frac{R}{r}$, wobei $h$ die Höhe, $R$ und $r$ den äufseren und inneren Halbmesser des flüssigen Hohlcylinders und $\sigma$ den Widerstand eines Flüssigkeitsprisma von der Länge = 1 und vom Querschnitte = 1 vorstellt. — Für die bei diesem Versuche benutzte verdünnte Schwefelsäure (15 Raumtheile Wasser und 1 Raumtheil englischer Schwefelsäure) von der Dichte 1,07 hatte sich nach der Horsford'schen Methode aus fünf sehr gut übereinstimmenden Messungen ergeben $\sigma = 2{,}683$. Bei dem benutzten Elemente waren ferner $h = 12$, $r = 2{,}2$ und $R = 3{,}2$ Centimeter. Hieraus ergiebt sich $W = 0{,}013$. Vergleicht man damit die Ergebnisse der Versuchsreihe XII, nach welcher der Widerstand zuletzt noch 0,03 betrug, so erhellt, dafs der Gesammtwiderstand dieser Kette gröfstentheils auf Rechnung des Uebergangswiderstandes kommt, indem der berechnete Widerstand der Ladungsflüssigkeit weniger als die Hälfte von dem zuletzt beobachteten Kettenwiderstande be-

## XII.

An der soeben beschriebenen Kette wurden wiederholt Widerstandsmessungen nach beiden Methoden vorgenommen, wobei sich eine fortwährende Verminderung des Widerstandes zeigte, während zugleich eine ziemlich rasche Abnahme der elektromotorischen Kraft beobachtet wurde. — Dabei fielen die nach meiner Methode gefundenen Widerstandswerthe stets gröfser aus als jene, welche die Ohm'sche Methode ergab, und unter diesen letzteren entsprachen auch wieder den kleineren Stromintensitäten die gröfseren Kettenwiderstände.

Nach kurzer Zeit erwies sich die Ohm'sche Methode, welche schon bei den ersten Messungen sehr voneinander abweichende Resultate lieferte, gar nicht mehr anwendbar während die nach dem neuen Verfahren ausgeführten Messungen noch immer eine befriedigende Uebereinstimmung zeigten, wie aus nachstehenden Daten hervorgeht.

Die Untersuchung nach der Ohm'schen Methode ergab, nachdem die Wirksamkeit der Kette bereits sehr abgenommen hatte

| bei den Widerständen: | 1, | 2, | 3, | 2, | 1 |
|---|---|---|---|---|---|
| die Ablenkungen: | 13° 30′, | 6° 30′, | 3° 30′, | 5° 0′, | 10° 0′ |
| also im Mittel: | 11° 45′, | 5° 45′, | 3° 30′, | — , | — |

Rechnet man hieraus die Kettenwiderstände, so erhält man durchaus negative Werthe, die auch numerisch weit auseinander liegen (zwischen 0,06 und 0,45).

Die Untersuchung nach meiner Methode ergab folgende Resultate, wobei zu bemerken ist, dafs — analog dem beschriebenen Verfahren bei der Ohm'schen Methode — für jedes $\omega$ zwei Ablesungen von $\varphi$ gemacht worden sind. Es wurde nämlich der Widerstand $R$ stets so regulirt, dafs die $B$ successive den Ablenkungen $\omega = 0$, $10^0$, $20^0$, $30^0$ und sodann wieder $20^0$, $10^0$ und 0 entsprachen,

trägt, und einen noch viel kleineren Bruchtheil des anfangs beobachteten Kettenwiderstandes ausmacht, der — beiläufig bemerkt — gröfser als 1 war.

$$\gamma = 0{,}067;\ r = 0{,}529$$

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}67^\circ\,30'\\ 0\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}63^\circ\,40'\\ 10^\circ\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}57^\circ\,10'\\ 20^\circ\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}44^\circ\,45'\\ 30^\circ\end{matrix}\right.;$$

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}56^\circ\,55'\\ 20^\circ\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}63^\circ\,5'\\ 10^\circ\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}67^\circ\,0'\\ 0\end{matrix}\right.$$

also im Mittel:

$$\left.\begin{matrix}\varphi\\ \omega\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}67^\circ\,15'\\ 0\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}63^\circ\,22'\\ 10^\circ\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}57^\circ\,2'\\ 20^\circ\end{matrix}\right.;\ \left\{\begin{matrix}44^\circ\,45'\\ 30^\circ\end{matrix}\right.;$$

Hieraus folgt:

$$\frac{C_0 - C}{B} = \left\{\begin{matrix}8{,}286\\ 8{,}340;\\ 8{,}356\end{matrix}\right.\quad \beta = \left\{\begin{matrix}0{,}555\\ 0{,}560;\\ 0{,}559\end{matrix}\right.\quad u = \left\{\begin{matrix}0{,}027\\ 0{,}031\\ 0{,}030.\end{matrix}\right.$$

In Fällen dieser Art, wo die Ohm'sche Methode nicht mehr angewendet werden kann und der Kettenwiderstand daher eine der Messung nach den bisherigen Methoden unzugängliche Gröfse ist, bietet das neue Verfahren den einzigen Weg dar, um über den Widerstand der untersuchten Kette Aufschluſs zu gewinnen. *Der wichtigste Vortheil aber, welchen die neue Methode an die Hand giebt, dürfte wohl darin gelegen seyn, daſs sie die Abhängigkeit des Kettenwiderstandes innerhalb sehr weiter Grenzen, bis zum Nullwerden der Stromintensität, zu ermitteln gestattet* und dadurch ein neues Feld von Untersuchungen im Gebiete der Theorie der Ketten eröffnet.

Um die Verschiedenheit der Umstände, unter welchen diese Methode erprobt worden ist, übersichtlich vor Augen zu legen, lasse ich eine Tabelle folgen, in welcher die bei den einzelnen Versuchsreihen in Anwendung gebrachten Widerstände $r$ und $\gamma$ verzeichnet sind, so wie die Beschaffenheit der untersuchten Ketten und ihre nach beiden Methoden ermittelten Widerstände, mit Anführung des gröfsten und kleinsten Werthes. Die Rubrik $u_1$ enthält die nach der neuen und die Rubrik $u_2$ die nach der Ohm'schen Methode gefundenen Kettenwiderstände. Endlich ist noch eine Rubrik beigefügt, welche für jede Versuchsreihe das mittlere Verhältniſs $\frac{C_0 - C}{B}$ der Stromdifferenzen enthält.

| No. | Kette | $r$ | $\gamma$ | $u_1$ | | $u_2$ | $\frac{C_0 - C}{B}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | Daniell | 0,551 | 29,79 | 3,646 | 3,652 | 2,322 | 0,141 |
| II | Daniell | 5,229 | 3,185 | 4,062 | 4,121 | 3,055 | 2,926 |
| III | Daniell | 5,229 | 3,185 | 3,619 | 3,712 | — | 2,793 |
| IV | Daniell | 1,136 | 1,760 | 3,417 | 3,465 | — | 2,601 |
| V | Daniell | 0,522 | 0,558 | 1,726 | 1,735 | 1,455 ; 1,637 | 4,035 |
| VI | Daniell | 5,222 | 0,558 | 2,002 | 2,091 | 1,680 ; 1,693 | 1,356 |
| VII | Daniell | 0,529 | 1,090 | 0,373 | 0,387 | 0,300 ; 0,338 | 0,908 |
| VIII | Inconstante Kette mit Diaphragma | 0,529 | 2,090 | 0,322 | 0,355 | 1,779 ; 1,967 | 0,437 |
| IX | Inconstante Kette mit Diaphragma | 0,529 | 0,984 | 0,311 | 0,315 | — | 0,870 |
| X | Inconstante Kette mit Diaphragma | 0,529 | 1,067 | 0,464 | 0,467 | 1,781 ; 1,809 | 0,932 |
| XI | Inconstante Kette mit Diaphragma | 0,529 | 1,000 | 2,110 | 2,272 | 3,319 ; 3,437 | 2,741 |
| XII | Inconstante Kette mit Diaphragma | 0,529 | 0,067 | 0,027 | 0,031 | — | 8,327 |

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dafs die Grenzen, innerhalb welcher die Gröfsen $r$, $\gamma$ und $\frac{C_0 - C}{B}$ variirten, beziehungsweise wie 1 : 10, 1 : 445 und 1 : 59 sich verhielten, dafs aber — ungeachtet der so vielfach veränderten und mitunter sehr ungünstigen Anordnung dieser Verhältnisse — das beschriebene Verfahren doch gut übereinstimmende Resultate lieferte.

Es ist bereits mehrfach erwähnt worden, dafs die Vortheile dieses Verfahrens auf der Möglichkeit beruhen, viel kleinere Stromintensitäten in Anwendung zu bringen, als bei der Ohm'schen Methode ausführbar ist, weil bei dieser zur Erzielung ebenso kleiner Stromstärken Widerstände von solcher Gröfse erforderlich wären, dafs eine Bestimmung des verhältnifsmäfsig kleinen Kettenwiderstandes ganz unsicher und illusorisch würde.

Bezeichnet z. B. $s$ die verlangte kleine Stromintensität' welche bei der Ohm'schen Methode durch einen hinreichend grofsen Gesammtwiderstand $w$ erzielt werden müfste, und $h$ die Aenderung dieser Stromintensität in Folge einer Aenderung des Widerstandes im Betrage $\frac{1}{n}$, so erhält man, wegen $s - h = \frac{e}{w + \frac{1}{n}}$, $h = \frac{e}{w(1+nw)} = \frac{s}{1+nw}$, wofür man, da $nw$ immer eine grofse Zahl seyn wird, ohne erheblichen Fehler auch $h = \frac{s}{nw}$ schreiben kann. — Aus den angeführten Versuchen geht nun hervor, dafs bei meiner Methode Stromintensitäten benutzt werden konnten, die an der besagten Sinusbussole eine Ablenkung von nur 5° bewirkten und auf chemisches Maafs bezogen, dem Betrage von nahe 0,1 entsprachen. Zur Erzeugung dieser Stromintensität, wenn man sie bei Anwendung der Ohm'schen Methode benutzen wollte, wäre für ein Daniell'sches Element ein Gesammtwiderstand von mindesten 100 Siemens-Einheiten erforderlich. — Wollte man ferner auch hier die Widerstandsmessung bis auf Hundertel-Einheiten ausdehnen,

welche bei meinen Versuchen häufig noch mit Sicherheit bestimmt wurden, so hätte man nach obiger Formel $h = \frac{0,1}{100,100} = 0,00001$; — *man müfste also bei Anwendung der Ohm'schen Methode unter diesen Umständen noch eine Stromdifferenz von einem Hunderttausendtel der chemischen Einheit messen und daher im vorliegenden Falle an der erwähnten Sinusbussole noch einen Winkelunterschied von zwei Secunden ablesen können.* Ja, selbst bei Anwendung der fünffachen Stromintensität müfste, bei beabsichtigter gleicher Genauigkeit der Widerstandsmessung, noch eine Stromdifferenz von 0,00025 gemessen und eine Winkeldifferenz von 32 Secunden abgelesen werden können, — und selbst eine Widerstandsänderung von 0,1 Siemens-Einheit (also von etwa 3 Meter Stromdraht) würde auch in diesem Falle die Ablenkung noch nicht um ein Zehntel eines Grades ändern.

Zum Schlusse sey noch bemerkt, dafs die Uebereinstimmung der Resultate, welche für die Brauchbarkeit des untersuchten neuen Verfahrens spricht, um so mehr Gewicht hat, als die bei den angeführten Messungen (der Stromesänderungen) benutzten Instrumente eben nicht die besten waren. Mit Instrumenten von gröfserer Vollkommenheit wäre es leicht gewesen, jene Messungen mit einer Präcision auszuführen, welche die Vortheile der neuen Methode viel besser hätte hervortreten lassen. Doch daranf kam es zunächst nicht an, sondern nur zu zeigen, dafs diese Methode, welche im Vergleiche mit den bisherigen zwar nicht im Allgemeinen den Vorzug verdient, in gewissen speciellen Fällen aber durch keine andere ersetzt werden kann, überhaupt practisch ausführbar ist.

## IV. *Ueber die neue elektromotorische Kraft in dem galvanischen Lichtbogen; von E. Edlund.*

(Der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Stockholm den 8. Januar 1868 mitgetheilt.)

1. Wenn man mit einer starken galvanischen Batterie einen Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen bildet, und dann an einer Stelle zur Seite des Lichtbogens die Leitung unterbricht, so dafs der Strom aufhört, aber darauf nach einem kurzen Zeitraume die Leitung wieder herstellt, so findet man, dafs der Lichtbogen nicht erlischt, sondern fortfährt zu existiren, obgleich die Strombahn während einer kurzen Weile unterbrochen war. Die Zeit, in welcher der Strom auf diese Weise unterbrochen seyn kann, ohne dafs der Lichtbogen ausgelöscht wird, hängt von der Stärke des Stromes ab. Ist dieser stark, so kann die Abbruchs-Zeit länger seyn, ist er aber schwächer, mufs dieselbe kürzer ausfallen, wenn der Lichtbogen fortdauern soll. Macht man denselben Versuch, wenn der Lichtbogen zwischen Polspitzen von Silber gebildet wird, so erlischt derselbe in dem Augenblick, wo der Abbruch geschieht, ohne dafs er nach der Wiederherstellung der Leitung von selbst wieder erscheinen kann. Dieses Verhältnifs mit dem Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen deutet ohne Zweifel darauf hin, dafs die Leitung im Lichtbogen eine kurze Weile nach dem Aufhören des Stromes fortdauert, wodurch es möglich wird, dafs der Strom, wenn die abgebrochene Leitung an der Seite des Lichtbogens wieder hergestellt worden, denselben wieder in Thätigkeit zu bringen vermag. Wäre die Leitung abgebrochen, wärend der kurzen Abbruchs-Zeit, so würde der wieder beginnende Strom nicht im Stande seyn, die Luftstrecke zwischen den Kohlenspitzen zu durchbrechen und den Lichtbogen zu neuem Leben zu bringen. Aber die Leitung im Lichtbogen wird hauptsächlich von den losgerissenen Kohlenpartikeln bedingt, welche durch den Strom von dem

einen Pol zum andern hinüber geführt werden. Man mufs also in Folge dessen annehmen, dafs im ersten Zeit-Momente nach dem Abbruch der Leitungs-Bahn die Kohlenpartikel fortwährend losgerissen und von einem Pol zum andern hinüber geführt werden.

In einer frühern Abhandlung habe ich bewiesen, dafs durch die mechanische Arbeit, die der Strom verbraucht, um die Polspitzen zu zerreifsen, eine elektromotorische Kraft entsteht, welche einen Strom in entgegengesetzter Richtung gegen den Hauptstrom aussendet.[1]) Wenn nun dieses Zerreifsen während eines kurzen Zeit-Moments nach dem Aufhören des Hauptstromes fortdauert, so könnte es möglich seyn, den Strom, der aus dieser elektromotorischen Kraft entsteht, von dem Hauptstrome zu trennen und denselben, frei von aller Einwirkung des letzteren, zu messen. In dieser Hinsicht habe ich zusammen mit Hrn. Dr. Lemström aus Helsingfors nachfolgende Versuche angestellt.

2. Um die Leitung an der Seite des Lichtbogens abzubrechen, wurde ein Commutator von folgender Beschaffenheit angewandt: In Fig. 19, Taf. III stellen $n$, $n'$ und $l$, $l'$ vier Quecksilber-Schälchen vor, eingebohrt in dem horizontal liegenden Mahagoni-Brette, worin die verschiedenen Theile des Commutators befestigt waren. In der Mitte war eine horizontale Axe und an dieser ein Hebel befestigt, dessen beide Enden gabelförmig waren, und diese Gabelspitzen waren niederwärts gebogen, rechtwinklich gegen die Längs-Richtung des Hebels. Wenn die eine Hälfte des Hebels niedergedrückt war, so standen die Schalen $n$ und $n'$ in

1) Pogg. Ann. Bd. 131, S. 586. — In diesem Aufsatze kommen folgende Druckfehler vor, die ich hiemit verbessern will:

S. 586 Z. 8 v. u. lies: Untersuchungen, statt: Wirkungen
S. 588 Z. 1 v. u. lies: $T.24$, statt: $T.34$
S. 590 Z. 17 v. o. lies: des, statt: seines
S. 597 Z. 13 v. o. lies: 12,285, statt: 15,285
S. 604 Z. 1 v. o. lies: 1155, statt: 1150
Z. 10 v. u. lies: 20000, statt: 2000
S. 606 Z. 10 v. o. lies: do = 4 do, statt: do do
Z. 11 v. o. lies: do = 2 do, statt: do do

leitender Verbindung mit einander, weil die Gabelspitzen am Ende des niedergedrückten Hebels in diese Schalen getaucht waren. War hingegen die andere Hälfte des Hebels unter die horizontale Lage niedergedrückt, so vereinigten sich die Schalen *l* und *l'* mit einander, wogegen die Verbindung zwischen *n* und *n'* aufhörte. Die Schalen *n* und *l'* standen vermittelst eines Kupferdrahtes *p* in leitender Verbindung mit einander. Der negative Pol der Säule war mit der Schale *n* verbunden und von *l'* ging ein Leitungsdraht zu der Stelle *b*, wo der Lichtbogen gebildet wurde. Der Draht *bqr* leitete zu dem positiven Pol der Säule. Von *q* führte ein Draht zum Magnetometer *g*, und das andere Ende des Magnetometer-Drahtes war mit der Schale *l* vereinigt. Wenn nun *n* und *n'* durch den gabelförmigen Hebel mit einander verbunden waren, so wurde ein Lichtbogen bei *b* gebildet Wenn der Hebel umgeworfen ward, war die Verbindung zwischen *n* und *n'* abgebrochen, und der Strom hörte auf, worauf die Schalen *l* und *l'* mit einander verbunden wurden. Dadurch wurde an jeder Seite des Lichtbogens *b* ein Ende des Magnetometer-Drahtes befestigt. Wenn also im Lichtbogen während des ersten Augenblicks nach dem Aufhören des Hauptstromes eine elektromotorische Kraft zurück geblieben war, so mufste diese einen Strom durch das Magnetometer senden und einen Ausschlag verursachen. Das angewandte Magnetometer war dasselbe, das ich bei frühern Untersuchungen benutzt hatte. Wenn ein mit einem Eisendraht zusammen gelötheter kurzer Neusilberdraht in die Magnetometer-Leitung eingefügt wurde, erhielt man einen Ausschlag von 54 Scalen-Theilen, sobald die Löthstelle um 1 Thermometer Grad erwärmt wurde.

Es ist natürlicherweise von Wichtigkeit, dafs die Verbindung zwischen *l* und *l'* so schnell wie möglich dem Aufhören der Vereinigung zwischen *n* und *n'* folge; aber anderseits mufs man genau nachsehen, dafs nicht beim Umwerfen des Hebels *n* und *n'* auf einen kurzen Moment mit einander zu gleicher Zeit wie *l* mit *l'* verbunden sind. Wenn dieses

der Fall ist, so geht während des gleichzeitigen Schliefsens ein Theil des Hauptstromes durch den Magnetometerdraht, und die Magnetnadel giebt in Folge dessen einen Ausschlag, welcher durch den Hauptstrom verursacht wird. Wenn die Gabelspitzen beim Umwerfen des Hebels aus den Quecksilber-Schalen $n$ und $n'$ gehoben werden, hebt sich in Folge der Adhäsion die Oberfläche des Quecksilbers um die Gabelspitzen, und deshalb dauert der Contact zwischen beiden eine längere Zeit als wenn die Oberfläche des Quecksilbers unverändert bliebe. Ist der Strom im Gange, so entsteht überdiefs eine Funkenbildung, sobald der Contact zwischen dem Quecksilber und den Gabelspitzen aufhört, und so lange die Funkenbildung anhält, dauert noch der Strom fort. Diese durch die Funkenbildung verursachte Verzögerung des Aufhörens des Stromes wächst mit der Stromstärke. Damit das Umwerfen des Hebels immer mit derselben Schnelligkeit geschehe, wurde dieses mit Hülfe eines fallenden Gewichtes bewerkstelligt. Die Zeit, welche von dem Augenblicke verging, wo die Gabelspitzen das Quecksilber in den Schalen $n$ und $n'$ verliefsen, bis zu dem Augenblick, wo die Gabelspitzen an dem andern Ende des Hebels das Quecksilber in den Schalen $l$ und $l'$ berührten, betrug der Berechnung nach $\frac{1}{60}$ einer Secunde. Wegen der Funkenbildung und der Adhäsion des Quecksilbers war jedoch die Zeit vom Aufhören des Hauptstromes bis zur Vereinigung zwischen $l$ und $l'$ viel kürzer. Dafs bei dieser Schnelligkeit des Umwerfens die Vereinigung zwischen $n$ und $n'$ nicht gleichzeitig mit der zwischen $l$ und $l'$ war, wurde auf folgende Art bewiesen: Die Polspitzen bei $b$ wurden zusammen geschoben, der Leitungs-Draht $p$ fortgenommen, und an dessen Stelle zwischen $n'$ und $l'$ ein Neusilberdraht von bedeutendem Widerstande gesetzt. Dieser Widerstand war jedoch so abgepafst, dafs er eine geringere Verminderung der Stromstärke hervorbrachte, als der Lichtbogen $b$, wenn dieser existirte, und wenn $n'$ mit $l'$ durch $p$ vereinigt war. Darauf wurde der Magnetometerdraht $g\,q$ von $q$ abgelöst und statt dessen mit $n'$ vereinigt. Wenn

nun ein gleichzeitiges Schliefsen beim Umwerfen des Hebels stattgefunden, mufste ein Theil des Hauptstromes durch das Magnetometer gehen und einen Ausschlag verursachen; aber im entgegengesetzten Falle mufste die Magnetnadel in Ruhe verbleiben. Die Stromstärke war bei diesem Versuche gröfser als bei den folgenden, und somit die Funkenbildung intensiver. Dessen ungeachtet fand kein gleichzeitiges Schliefsen statt. Um die Funkenbildung auf irgend eine Weise zu vermindern, war das Quecksilber in den Schalen *s* und *s'* mit einer dünnen Schicht von Oel bedeckt. Dafs kein gleichzeitiges Schliefsen stattgefunden, ergiebt sich überdiefs aus einem andern Versuche, der späterhin angeführt werden wird.

3. Wir gehen nun zu den eigentlichen Beobachtungen über, die jedoch nicht in der Ordnung aufgeführt werden, worin sie angestellt wurden. Da der Widerstand im Lichtbogen grofs ist und mit dessen Länge zunimmt, so mufste bei übrigens gleichen Verhältnissen der Ausschlag in demselben Maafse geringer werden, wie die Länge des Bogens zunahm. Es war deshalb nothwendig, dem Bogen, so viel es sich thun liefs, bei den verschiedenen Versuchen dieselbe Länge zu geben. Die eine Kohlenspitze war zu diesem Zwecke beweglich und konnte mit Hülfe einer Mikrometerschraube hin und her geschoben werden. Dessen ungeachtet wurde die Länge des Bogens doch nicht gleich grofs bei allen Versuchen, weshalb die Ausschläge nicht unbedeutend variirten. Es war also nothwendig eine gröfsere Anzahl Versuche anzustellen und daraus das Mittel zu nehmen. Um einen Begriff von der Gröfse der Variationen zu geben, sind bei den unten angeführten Mittelzahlen sowohl die wahrscheinlichen Fehler als die Anzahl der Beobachtungen angegeben.

*Versuch* 1. Die Säule bestand aus 50 Bunsen's Elementen, mit Salpetersäure um die Kohle. In die Leitung war jedoch der in meinen frühern Aufsätzen über den galvanischen Lichtbogen beschriebene parallelepipedische Holzkasten eingesetzt, und dieser war auf dieselbe Weise wie

früher theilweise mit einer Kupfervitriol Lösung gefüllt. Der Abstand zwischen den Kupferscheiben war 5 Zoll. Durch diesen Widerstand wurde die Stromstärke bedeutend vermindert. Der Lichtbogen bildete sich zwischen Kohlenspitzen. Wenn die Magnetometer-Drähte auf die oben angegebene Weise mit der Leitungsbahn des Stromes verbunden waren, so erhielt man beim Umwerfen des Hebels immer einen Ausschlag im Magnetometer, der einen Strom zu erkennen gab, welcher zwischen den Kohlenspitzen in entgegengesetzter Richtung gegen den Hauptstrom ging. Als Mittel aus 10 Beobachtungen betrug dieser Ausschlag = 18,7 Scalentheile, mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 1,24.

Wenn die Kohlenspitzen mit ähnlichen von Silber vertauscht und dieselben Versuche wiederholt wurden, blieb die Magnetnadel in vollkommener Ruhe. Wenn der Lichtbogen zwischen Silber-Polen gebildet wurde, fand also keine Nachwirkung statt, nachdem der Bogen erloschen war. Dieses Verhältnifs beweiset, dafs die Ursache des Stromes, welcher den Ausschlag bewirkt, in dem Lichtbogen selbst zu suchen ist, weil der Ausschlag durch die Beschaffenheit der Polspitzen bedingt wird. Dieses legt auch zugleich an den Tag, dafs kein gleichzeitiges Schliefsen zwischen $n$, $n'$, $l$ und $l'$ stattgefunden.

Der oben angeführte Mittel-Ausschlag = 18,7 Scalentheile, giebt für sich allein keinen Begriff von der Gröfse der elektromotorischen Kraft, wodurch der Strom verursacht wird. Der Ausschlag ist nicht nur von der Empfindlichkeit des Instrumentes und dem Widerstande zwischen den Kohlenspitzen, sondern auch von der Zeit, in welcher der Strom wirkt, und von der elektromotorischen Kraft abhängig. Ohne die Kenntnifs hierüber kann man nicht im Voraus bestimmen, ob die elektromotorische Kraft am nächsten gleich sey der z. B. 0,1 eines Elementes, oder der von 10 bis 15 solcher Elemente. Um die Gröfse der genannten Kraft zu bestimmen, wurde auf folgende Weise verfahren.

*Versuch* 2. Die Verbindung zwischen dem Hauptstrom, dem Magnetometer und dem Commutator wurde auf die

Weise verändert, wie Fig. 20, Taf. III zeigt. Die Quecksilber-Schale *n* wurde mit dem Leitungsdrahte vom positiven Pol der Säule verbunden und mit demselben Leitungsdrahte auch der Magnetometer-Draht *g q* vereinigt. Der Leitungsdraht vom negativen Pol der Säule wurde direct mit der einen Kohlenspitze verbunden. Wenn *n* und *n'* durch den gabelförmigen Hebel in leitender Verbindung mit einander standen, so bildete der Strom einen Lichtbogen bei *b*, wenn dagegen der Hebel durch das fallende Gewicht umgeworfen wurde, so hörte der Contact zwischen *n* und *n'* auf, der Lichtbogen erlosch, und der Strom nahm seinen durch das Magnetometer, so lange die Leitung durch den erlöschenden Lichtbogen fortdauerte. Der erhaltene Ausschlag war nun hervorgerufen durch die elektromotorische Kraft der Säule, vermindert um die elektromotorische Kraft im erlöschenden Lichtbogen. Die Säule bestand aus denselben 50 Elementen, wie im Versuche 1 und mit demselben Widerstande in der Kupfervitriol-Lösung. Wenn dieser Widerstand nicht eingesetzt war, so wurde der Strom so stark, dafs der Lichtbogen, wie vorhin erwähnt, nicht erlosch, wenn der Hebel umgeworfen wurde.

Als Mittel von 10 Beobachtungen erhielt man auf diese Weise einen Magnetometer-Ausschlag von 27,9 Skalen-Theilchen mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 1,43. Wenn der Lichtbogen zwischen Silber-Polen gebildet wurde, erhielt man keinen Ausschlag, sondern die Magnetnadel blieb ruhig. Zwischen den Silber Polen war also keine Leitung, nachdem der Lichtbogen erloschen.

Aus den erhaltenen Ausschlägen 18,7 und 27,9 kann die elektromotorische Kraft in dem erlöschenden Lichtbogen nicht direct berechnet werden, weil der Leitungs-Widerstand in den beiden Fällen ungleich ist. Im ersteren Falle besteht der Widerstand aus dem im Lichtbogen zusammen mit dem, welcher sich in der Magnetometer-Leitung findet. Im letzteren Falle kommt überdiefs der Widerstand der Säule und der Kupfervitriol-Lösung dazu. Nennt man den ersteren Widerstand *m*, den letzteren *m'*, die elektro-

motorische Kraft der Säule $E$, und die gesuchte elektromotorische Kraft im erlöschenden Lichtbogen $x$, so hat man, dafs

$$\frac{E-x}{m} : \frac{x}{m} : = 27{,}9 : 18{,}7.$$

In den folgenden Versuchen erhält man eine Bestimmung des Verhältnisses zwischen $m'$ und $m$, mit deren Hülfe man die Rechnung ausführen kann.

*Versuch* 3. Die Säule bestand aus 26 Elementen, und die Kupfervitriol-Lösung war nicht in die Leitung eingefügt. Wenn die Beobachtungen auf dieselbe Weise wie im Versuche 1 gemacht wurden, erhielt man als Mittel von 15 Beobachtungen einen Ausschlag von 40 Skalen-Theilen, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 3{,}5$. Wenn dann ein Neusilberdraht von 18,8 Fufs in die Magnetometer-Leitung eingesetzt war, ergab sich ein Ausschlag von 34 Skalen-Theilen, als Mittel von 15 Beobachtungen und mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 3{,}7$. Hieraus kann man also den Widerstand in dem erlöschenden Lichtbogen berechnen. Wenn der Widerstand im Neusilberdraht $\varrho$, und der im Lichtbogen und in der Magnetometer-Leitung zusammen $B$ genannt wird, so hat man:

$$B : B + \varrho = 34 : 40; \text{ hiernach } B = 5{,}67\,\varrho.$$

*Versuch* 4. Mit 30 Elementen, ohne dafs die Kupfervitriol-Lösung in die Leitung eingefügt war, wurden nun auf dieselbe Weise wie im Versuche 2, 15 Beobachtungen angestellt. Die Säule wurde von 26 bis zu 30 Elementen vermehrt, weil der Lichtbogen mit 26 Elementen so schwach war, dafs derselbe leicht von selbst erlosch, weshalb die Versuche oft wiederholt werden mufsten. Das Mittel dieser 15 Beobachtungen war: 64 Skalen-Theile, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 6{,}5$. Der Widerstand in der Säule wurde gemessen und erwies sich $= 1{,}7\,\varrho$. Der Widerstand im Lichtbogen war, wenn 26 Elemente benutzt wurden, $5{,}67\,\varrho$; wenn 30 Elemente angewandt werden, wird der Widerstand etwas geringer, weil der Widerstand vermindert wird, sobald die Stromstärke zunimmt. Der Wi-

derstand in der ganzen Leitung war also bei diesem Versuche etwas geringer als $1{,}7\,\varrho + 5{,}67\,\varrho = 7{,}37\,\varrho$. Wenn der Widerstand mit dem im Versuche 3 gleich gewesen wäre, so würde der Ausschlag des Magnetometers höchstens gewesen seyn:

$$\frac{64 \,.\, 7{,}37}{5{,}67} = 83{,}2 \text{ Skalen-Theile.}$$

Man hat also:

$83{,}2 : 40 = E - x : x$; hiernach $x = 9{,}7$ Elemente.

Man sieht hieraus, dafs die elektromotorische Kraft in dem erlöschenden Lichtbogen zwischen Kohlspitzen nicht geringer seyn konnte, als die von 9,7 Bunsen's Elementen.

Die in diesem und den vorhergehenden Versuchen gelieferten Angaben können benutzt werden, um die elektromotorische Kraft des Lichtbogens nach den Versuchen 1 und 2 zu berechnen.

Wenn der Widerstand in 30 Elementen . . $1{,}7\,\varrho$
ist, so kann man annehmen, dafs derselbe in 50 Elementen ist $\frac{50}{30}$ $1{,}7\,\varrho$ oder . . . . . $2{,}83\,\varrho$.

Wird der Widerstand in 1 Zoll der Kupfervitriol-Lösung $r$ genannt, so zeigte eine besondere Untersuchung, dafs $\varrho =$ . . . . . $2{,}06\,r$.

In 5 Zoll der Kupfer-Lösung war also der Widerstand . . . . . $2{,}43\,\varrho$.

Der ganze Widerstand in der Säule und im Rheostat zusammen wird also $5{,}26\,\varrho$. Nimmt man an, dafs der Widerstand im Lichtbogen und in der Magnetometer-Leitung, eben so wie im Versuche 3, $5{,}67\,\varrho$ ausmacht, so wird folglich der ganze Widerstand in der Säule, im Rheostat, im Lichtbogen und in der Magnetometer-Leitung zusammen $10{,}93\,\varrho$.

Wäre der Widerstand im Versuche 2, eben so wie im Versuche 1, gleich $5{,}67\,\varrho$ gewesen, so hätte der Ausschlag der Magnetnadel werden müssen:

$$\frac{10{,}93}{5{,}97} \,.\, 27{,}9 = 53{,}8 \text{ Skalen-Theile.}$$

Man hat also:

$53{,}8 : 18{,}7 = 50 - x : x$; hiernach $x = 12{,}9$ Elementen.

*Versuch* 5. Die Säule bestand aus 50 Elementen, und 5 Zoll der Kupfervitriol-Lösung waren in die Leitung eingefügt. Der Widerstand der Säule erwies sich $= 3{,}97\ \varrho$, welches zusammen mit dem Widerstande in der Lösung $6{,}4\ \varrho$ wird. Wenn die Magnetometer-Leitung auf dieselbe Weise wie in den Versuchen 1 und 3 den Lichtbogen umgab, wurde der Ausschlag beim Umwerfen des Hebels, als Mittel von 10 Beobachtungen, gleich 11,7 Skalen-Theilen, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}85$. Wenn darauf ein Widerstand $= 12{,}9\ \varrho$ in die Leitung eingefügt wurde, war der Ausschlag als Mitttel von 10 Beobachtungen gleich 6,5 Skalen-Theilen, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}37$. Hieraus kann man berechnen, dafs der Widerstand im Lichtbogen und in der Magnetometer-Leitung zusammen gleich war $16{,}1\ \varrho$. Die grofse Vermehrung im Widerstande des Lichtbogens wurde wahrscheinlich dadurch verursacht, dafs die Stromstärke geringer als vorher war.

*Versuch* 6. Die Säule und der eingefügte Widerstand waren dieselben wie im Versuche 5. Der Magnetometerdraht war mit dem Commutator und der Hauptleitung auf die Weise verbunden, wie Fig. 20, Taf. III zeigt. Wenn der Hebel umgeworfen wurde, ergab sich immer ein Ausschlag, der als Mittel von 15 Beobachtungen 19,2 Skalen-Theile betrug, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 1{,}35$. Der Widerstand hiebei war $= 22{,}5\ \varrho$ $(= 6{,}4\ \varrho + 16{,}1\ \varrho)$. Wäre der Widerstand wie im Versuche 5 gleich $16{,}1\ \varrho$ gewesen, so wäre der Ausschlag geworden $= 26{,}83$ Skalen-Theilen. Man hat also:

$26{,}83 : 11{,}7 = 50 - x : x$; hiernach $x = 15{,}2$ Elemente.

Das Mittel der drei angeführten Bestimmungen über die elektromotorische Kraft des erlöschenden Lichtbogens beträgt also 12,6 Elemente. Die oben angeführten wahrscheinlichen Fehler zeigen, dafs diese Bestimmung keinen Anspruch auf grofse Genauigkeit machen kann. Es ist wohl möglich, dafs der wahre Werth ein Paar Einheiten über oder unter dem angeführten liegen kann; aber dieses ist für

das zunächst gesetzte Ziel ohne die geringste Bedeutung. Die angeführten Versuche beweisen auf jeden Fall unwiderleglich, dafs sich in dem galvanischen Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen während des ersten Augenblicks nach dem Erlöschen eine elektromotorische Kraft befindet, deren Gröfse der von 10 bis 15 Bunsen's Elementen zu vergleichen ist. Es ist überdiefs zu bemerken, dafs die erhaltenen Zahlen die Mittelwerthe der elektromotorischen Kraft sind. Diese ist ohne Zweifel am stärksten während des ersten Augenblicks nach dem Erlöschen des Lichtbogens, und nimmt sodann an Intensität ab, bis derselbe ganz aufhört. Könnte man deshalb schneller, als es bei den vorhergehenden Versuchen der Fall war, den Hebel umwerfen und dadurch das Schliefsen der Magnetometer-Bahn rascher auf das Oeffnen des Hauptstromes und das Erlöschen des Lichtbogens folgen lassen, so würde man einen gröfsern Werth der elektromotorischen Kraft des Lichtbogens erhalten.

4. Die gefundene Elektricitäts-Quelle in dem erlöschenden Lichtbogen kann nicht von contact-elektromotorischer Natur seyn. Es kommen daselbst zwei Contacte zwischen Kohle und Gas vor, aber diese wirken in entgegengesetzter Richtung und heben sich folglich auf. Es ist möglich, dafs, wenn die Versuche in der Luft gemacht werden, die in dieser befindliche Feuchtigkeit zerlegt wird und eine Polarisation der Polspitzen hervorbringt; aber wenn diefs auch der Fall wäre, könnte nur ein unbedeutender Theil der gefundenen elektromotorischen Kraft dadurch erklärt werden. Die gefundene Kraft kann ebenso wenig ein Inductions-Phänomen seyn; denn die Bedingungen für die Erscheinung eines solchen sind im Lichtbogen nicht vorhanden. Auch scheint sie nicht die geringste Gemeinschaft zu haben mit der von Quincke entdeckten elektromotorischen Kraft beim Durchgang der Flüssigkeiten durch poröse Scheidewände. Das einzige, welches man möglicherweise vermuthen könnte, ist: dafs die Kraft thermo-elektrischen Ursprunges sey. Die positive Polspitze wird bedeutend mehr erhitzt als die

negative, und man hat deshalb im Lichtbogen zwei Contacte zwischen Kohle und Gas, von denen der eine bedeutend höhere Temperatur hat als der andere. Es erscheint hiebei jedoch unwahrscheinlich, dafs diese thermo-elektrische Kraft einen so bedeutenden Werth wie den sollte erreichen können, welchen wir im Vorhergehenden gefunden haben.[1]) Um sicher bestimmen zu können, wie es sich hiermit verhalte, wurden noch folgende Versuche angestellt.

Wenn die fragliche Kraft thermo-elektrischer Natur ist und dadurch verursacht wird, dafs der positive Pol eine höhere Temperatur hat als der negative, so mufs der beobachtete Strom durchaus verschwinden, wenn die Temperatur des negativen Pols zu derselben Höhe gebracht wird, wie die des positiven. Auch wenn die Temperatur des negativen Pols nur um so viel erhöht würde, dafs der Unterschied derselben zwischen den Polen abnähme, müfste der thermo-elektrische Strom auch vermindert werden, oder es könnte sogar möglich seyn, dafs er auf Null herunter ginge und darauf eine entgegengesetzte Richtung bekäme, ehe noch die Temperatur des negativen Pols die des positiven erreichte. Wenn die Behauptung, dafs der Strom abnimmt, sobald die Temperatur des negativen Pols erhöht wird, unter allen Verhältnissen vollkommen richtig seyn soll, ist

1) Hr. Wild hat in Pogg. Ann. Bd. 111 einen Aufsatz mitgetheilt, worin gezeigt wird, dafs ein empfindliches Magnetometer einen bedeutenden Ausschlag giebt, wenn es wie in Figur 19 mit einer Säule von 20 Bunsens Elementen vereinigt wird. Hr. Wild erwähnt jedoch nicht der Vorsichtsmaafsregel, die er angewandt, um sich davon zu überzeugen, dafs bei seinen Versuchen kein gleichzeitiges Schliefsen beim Oeffnen des Hauptstromes und dem Einfügen der Magnetometer-Leitung stattfand. Existirt ein gleichzeitiges Schliefsen, so erhält man ebenfalls Ausschläge des Magnetometers; aber diese werden dann von dem Hauptstrome selbst verursacht. Versuche, um die Stärke des erhaltenen Stromes oder die Gröfse der elektromotorischen Kraft desselben zu messen, hat Hr. Wild nicht angestellt. Hr. Wild fand deshalb kein Bedenken dabei anzunehmen, dafs die erhaltenen Ausschläge durch einen thermo-elektrischen Strom verursacht würden, welcher durch die Berührung der zu ungleicher Temperatur erhitzten Polspitzen mit dem dazwischen liegendem Gase entstände.

jedoch erforderlich, dafs der Bogen sein elektrisches Leitungsvermögen unverändert beibehält. Dieses hängt jedoch hauptsächlich, wenn nicht ausschliefslich, von der Menge und Beschaffenheit der hinüber geführten Partikel und nicht von der Temperatur des Gases ab. Dagegen ist es keineswegs im Voraus gewifs, dafs der Strom steigen wird, wenn die Temperatur des positiven Pols erhöht und dadurch der Unterschied der Temperatur zwischen den Polen gröfser wird, weil es möglich seyn könnte, dafs die gröfste elektromotorische Kraft einer gewissen Temperatur des positiven Pols angehörte, und dafs dieselbe Kraft bei höherer Temperatur geringer würde. Es ist also wichtig zeigen zu können, dafs die Erhöhung der Temperatur des negativen Pols keine Verminderung der Stromstärke verursacht.

Um dieses zu bewerkstelligen, wurde ein Bunsen'scher Gas-Brenner, mit einem Blasebalg versehen, benutzt. Als die Flamme desselben gegen eine Kohle von gleicher Beschaffenheit wie bei den Versuchen angewandte, gerichtet wurde, begann die Kohle zu glühen, und ein um dieselbe gewundener dünner Kupferdraht schmolz. Die Temperatur war also, wenigstens auf der Seite der Kohle, die gegen die Flamme gewandt war, 1000 Grade oder darüber. Darauf wurden untenstehende Versuche gemacht, theils ohne Erhitzung mit dem Brenner, theils mit einer solchen entweder an dem positiven oder dem negativen Pole, so nahe wie möglich dem Lichtbogen.

*Versuch* 7. Die Säule bestand aus 50 Elementen, aber der Strom war, wahrscheinlich in Folge einer unvollkommnen Leitung, nicht besonders stark. Das Magnetometer war wie bei den folgenden Beobachtungen mit der Hauptleitung verbunden, wie Fig. 9, Taf. III zeigt, das heifst, dafs die elektromotorische Kraft im Lichtbogen den Ausschlag verursachte.

Das Mittel von 10 Beobachtungen, wenn keine Erhitzung stattfand, und wenn der negative Pol bis zum starken Glühen erhitzt wurde, gab:

Ohne Erhitzung.
30,8 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler ± 2,5.

Mit Erhitzung des negativen Pols.
40,8 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler ± 3,1.

Bei Erhitzung des negativen Pols und darauf folgender Verminderung des Temperatur-Unterschiedes zwischen den Polen wurde also der Strom stärker; dem entgegengesetzt, was der Fall hätte seyn müssen, wenn der Strom thermo-elektrischen Ursprungs wäre. In nachstehenden Versuchen wurden der positive und der negative Pol wechselweise erhitzt.

*Versuch* 8. Mit etwas gröfserer Stromstärke als im vorigen Versuche erhielt man als Mittel von 10 Beobachtungen bei

Erhitzung des positiven Pols.
40 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler ± 3,1.

Erhitzung des negativen Pols.
54 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler ± 3,8.

Also ward auch dann der Strom gröfser, wenn der Temperatur-Unterschied vermindert wurde.

*Versuch* 9. Die Säule bestand aus 30 Elementen, ohne eingefügten äufsern Widerstand. Als Mittel von 15 Beobachtungen erhielt man:

Ohne Erhitzung.
46 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler ± 2,8.

Mit Erhitzung des positiven Pols.
36,5 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler ± 3,1.

Mit Erhitzung des negativen Pols.
45,3 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler ± 2,2.

*Versuch* 10. Die Säule bestand aus 50 Elementen ohne andern Widerstand als den, welchen die dicken Leitungsdrähte darboten. Der Strom war stark und die Ausschläge grofs; aber in demselben Maafse war auch die Schwierigkeit, einigermaafsen constante Ausschläge zu erhalten, gewachsen. Als Mittel von 15 Beobachtungen erhielt man:

Mit Erhitzung des positiven Pols.
73 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler $\pm$ 7,7.

Mit Erhitzung des negativen Pols.
73 Skalen-Theile.
Der wahrscheinliche Fehler $\pm$ 7,1.

Obgleich, wie die angeführten wahrscheinlichen Fehler zeigen, dafs die Beobachtungsfehler grofs sind, ist man doch durch die vorhergehenden Versuche zu der Schlufsfolge berechtigt, dafs der fragliche Strom nicht abnimmt, wenn der Temperatur-Unterschied zwischen den Polen durch die Erhitzung des negativen Pols geringer wird, welches doch der Fall seyn müfste, wenn der Strom von thermo-elektrischem Ursprunge wäre. Hierzu kommt überdiefs, dafs diese Verminderung des Temperatur-Unterschiedes sehr bedeutend ist, obgleich dieser Unterschied sicher nicht ganz und gar dadurch verschwindet.

Wenn der positive Pol erhitzt wird, scheint der Ausdruck etwas geringer zu werden; doch dürfte dieses nicht als eine bestimmte Thatsache angesehen werden können, weil die Versuche, die dafür sprechen, nicht zahlreicher und genauer sind.

Uebrigens ist das Resultat, welches diese Erhitzungen der Pole geben, nichts anders als eine Bestätigung der Schlufsfolge, welche aus meiner früheren Untersuchung über den galvanischen Lichtbogen gezogen werden kann. Keiner wird einen Zweifel darüber hegen wollen, dafs die elektromotorische Kraft, welche sich nach den mitgetheilten Versuchen in dem eben erloschenen Lichtbogen noch findet, dieselbe ist, die sich nach meinen früheren Untersuchungen

im Lichtbogen befindet, während dieser existirt. Aber von dieser Kraft ist es bewiesen, dafs sie unabhängig von der Stromstärke ist.[1]) Nur wenn die Stromstärke sich der geringsten nähert, mit welcher ein Lichtbogen dargestellt werden kann, beginnt ein Abnehmen in der Gröfse der Kraft sich zu zeigen.[2]) Aber die Temperatur der Polspitzen ist von der Stromstärke abhängig, und dasselbe Verhältnifs findet ganz gewifs auch mit ihrem Temperatur-Unterschiede statt. Die gefundene Kraft ist also unabhängig von der Erwärmung der Pole und kann deshalb nicht thermoelektrischen Ursprungs seyn.

## V. *Ueber einige, auf die parabolischen Wurflinien bezügliche, geometrische Oerter und deren Gebrauch zur Bestimmung der Wurfhöhe und Wurfweite; von K. L. Bauer,*

Assistent d. Physik a. Polyt. z. Karlsruhe.

### I.

Wir denken uns im leeren Raum ein rechwinkliges Coordinatensystem der $x$, $y$ mit horizontaler Abscissen- und verticaler Ordinatenaxe. Vom Coordinatenanfang gehe ein unter dem Winkel $\alpha$ gegen die positive Richtung der $x$-Axe mit irgend einer Intensität geworfener, schwerer Punkt aus, so dafs die Trajectorie desselben in die Coordinatenebene zu liegen komme; der Winkel werde von der positiven $x$-Axe aus in umgekehrtem Sinne wie die Bewegung eines Uhrzeigers gezählt. Um nun die Gestalt der Bahn zu ermitteln, zerlegen wir nach dem gewöhnlichen Verfahren die ertheilte

1) Pogg. Ann. Bd. 131, S. 586.

2) *Oefversigt af K. Vet. Akad. Förhandl.* 1867 December.

Anfangsgeschwindigkeit $c$ in eine horizontale und in eine verticale Seitengeschwindigkeit $c_1$ und $c_2$, so dafs

$$c_1 = c\cos\alpha \text{ und } c_2 = c\sin\alpha.$$

Dann folgen für die entsprechenden Componenten der Bahngeschwindigkeit zur Zeit $t$ die Werthe

$$v_1 = c_1 \text{ und } v_2 = c_2 - gt,$$

und für die zugehörigen Werthe, oder die Coordinaten des bewegten Punktes zur nämlichen Zeit

$$x = c_1 t \text{ und } y = c_2 t - \tfrac{1}{2} g t^2.$$

Hierdurch ist die Bahnlinie völlig bestimmt; die besonderen Annahmen

$$v_2 = 0;\ y = 0;\ t = \frac{c_2}{g} \pm \tau$$

führen zur Kenntnifs der wichtigsten Eigenschaften derselben, unter andern auch zur Auffindung der Wurfhöhe und Wurfweite. Die Gleichung der Trajectorie ergiebt sich aus den aufgestellten Ausdrücken für die Coordinaten eines ihrer Puncte durch die sehr leichte Elimination von $t$; übrigens liegt die Vermuthung nahe, dafs das Eliminationsresultat sich unter der Form

$$(m - x)^2 = p(n - y)$$

werde darstellen lassen, wenn mit $m$, $p$, $n$ gewisse, noch zu bestimmende, Constanten bezeichnet werden. Diese Vermuthung erweist sich als begründet; denn ersetzt man in jener hypothetischen Gleichung $x$ und $y$ durch die betreffenden Functionen von $t$, so erhält man durch Vergleichung der beiderseitigen Coëfficienten von $t^2$, $t'$, $t^0$ die drei Bedingungen

$$c_1^2 = \tfrac{1}{2} g p;\ 2 c_1 m = c_2 p;\ m^2 = p n,$$

woraus sich successive $p$, $m$, $n$ eindeutig und reell bestimmen, indem

$$p = \frac{2c_1^2}{g};\ m = \frac{c_1 c_2}{g};\ n = \frac{c_2^2}{2g}.$$

Macht man jetzt noch die Substitution $m - x = -w$ und $n - y = u$, so wird die Gleichung $w^2 = pu$ der Bahn identisch mit der Scheitelgleichung der Parabel; um von den ursprünglichen Axen $X$, $Y$ zu den neuen $W$, $U$ zu gelangen,

hat man, jenen Substitutionen zufolge, die Axe der $x$ um die Gröfse $n$, die Axe der $y$ aber um die Gröfse $m$ parallel zu sich selbst zu verschieben und aufserdem die negative Richtung der letzteren zur positiven $u$-Axe zu wählen (Fig. 25, Taf. III!). Die drei Constanten $m$, $n$, $p$ haben sämmtlich eine für die Bahncurve wesentliche Bedeutung; $m$ ist nämlich die halbe *Wurfweite*, $n$ die *Wurfhöhe*, und $p$ der *Parameter* der Bahn, d. h. der vierfache Abstand des Scheitels vom Brennpunkt, oder von der Directrix. Die Gröfsen $m$, $n$ bedeuten in Bezug auf das System der $x$, $y$ Abscisse und Ordinate des Scheitels, in Bezug auf das System der $u$, $w$ jedoch $w$- und $u$-Coordinate des Endpunkts der Bahn, in welchem sie zum zweiten Mal die Horizontale trifft. Eben deshalb besteht die schon oben gefundene Beziehung $m^2 = pn$, wonach *die halbe Wurfweite die mittlere Proportionale zwischen Wurfhöhe und Parameter ist.*

Bei Ansicht der Ausdrücke für $p$, $m$, $n$ gewahrt man aufserdem leicht, dafs $p = \pm 2m = 4n$ wird, wenn $c_1 = \pm c_2$, d. i. $\alpha = 45^0$, oder $= 180^0 - 45^0 = 135^0$; den Wurfwinkeln $45^0$ und $135^0$ entsprechen demnach parabolische Bahnen, deren Brennpunkte in der horizontalen $x$-Axe liegen; aufserdem wird die (absolute) Wurfweite $2m$ in diesem Falle ein Maximum. Allgemeiner läfst sich der erste Theil dieses Satzes so aussprechen: *die horizontale $x$-Axe ist der geometrische Ort der Brennpunkte aller Bahnen, die bei den Wurfwinkeln $45^0$ und $135^0$ und bei allen möglichen Anfangsgeschwindigkeiten zu Stande kommen.* Dieser Umstand kann veranlassen, ganz allgemein die geometrischen Oerter der Brennpunkte und Scheitel zu ermitteln, sowohl wenn bei irgend einem constanten Werth von $\alpha$ die Geschwindigkeit $c$ nach einander beliebig variirt, als auch wenn mit irgend einer constanten Geschwindigkeit $c$ unter allen möglichen Winkeln $\alpha$ geworfen wird.

## II.

Bezeichnen wir das Maximum der Wurfhöhe $n$, welches bei verticalem Wurfe ($\alpha = 90^0$) eintritt, mit $a$, so ergeben

sich, wegen der Beziehung $a = \frac{c^2}{2g}$, für die Coordinaten des Brennpunkts und des Scheitels die Ausdrücke:

$x = m = a \sin 2\alpha$; $y = n - \frac{p}{4} = -a \cos 2\alpha$ (Coordinaten des Brennpunkts.)

$x = m = a \sin 2\alpha$; $y = n = a \sin^2 \alpha$ (Coord. des Scheitels).

Ist nun zunächst $\alpha$ constant und $c$ variabel, so werden wir die Gleichungen der geometrischen Oerter der Brennpunkte und Scheitel aller betreffenden Parabeln dadurch erhalten, dafs wir durch Elimination des veränderlichen $c$, oder $a$, Relationen zwischen den Coordinaten jener Puncte aufstellen. Man findet sofort:

$y = -\frac{1}{\operatorname{tg} 2\alpha} x = \operatorname{tg}\left(2\alpha - \frac{\pi}{2}\right) x$ (Gl. d. Orts d. Brennp.)

$y = \frac{1}{2} \operatorname{tg} \alpha x$ (Gl. d. Orts d. Scheitel)

*Wirft man mithin im leeren Raum einen schweren Punct unter dem nämlichen Winkel $\alpha$ mit allen möglichen Intensitäten, so kommen sowohl die Brennpunkte als die Scheitel sämmtlicher Wurflinien in je eine durch den gemeinschaftlichen Ausgangspunkt (Coordinatenanfang) gehende Gerade zu liegen.* Diese Geraden sind nur nach einer Seite unbegränzt (also halbbegränzt); der Coordinatenanfang ist beider Anfangspunkt; orientiren wir uns über die genauere Lage derselben!

Die Brennpunktsgerade $OB$ (s. Fig. 26, Taf. III) steht offenbar im Coordinatenanfange normal zu der mit der positiven Richtung der $x$ den positiven Winkel $2\alpha$ einschliefsenden Geraden; oder, was dasselbe ist, die Brennpunktsgerade macht mit der negativen $y$-Axe den, von dieser Axe aus gezählten, Winkel $2\alpha$. Für $\alpha = 0^0$ fällt sie mit der negativen $y$-Axe zusammen; während $\alpha$ von $0^0$ bis $180^0$ wächst, dreht sie sich in der Coordinatenebene um $O$ im positiven Sinne (der Drehung der Wurfrichtung entsprechend, linkssinnig) vollständig im Kreise herum; für $\alpha = 45^0$ coïncidirt sie — eine Bestätigung des schon früher ausgesprochenen Satzes — mit der horizontalen, positiven $x$-Axe; bei fortgesetzter Zunahme des $\alpha$ dreht sich die, bisher unterhalb des

Horizonts gelegene, Brennpunktsgerade über die Horizontale hinaus und fällt für $\alpha = 90^0$ mit der positiven $y$-Axe zusammen; für $\alpha = 135^0$ coïncidirt sie mit der negativen $x$-Axe, begiebt sich, bei noch ferner wachsendem $\alpha$, wieder unter den Horizont und fällt, wenn $\alpha = 180^0$ geworden, ebenso wie für $\alpha = 0^0$, mit der negativen $y$-Axe zusammen.

Die Lage der Scheitelgeraden $OS$ bestimmt sich durch die Bemerkung, dafs diese Gerade die Ordinate $y = \operatorname{tg}\alpha . x$ jedes Punktes der Wurfrichtuug $OW$ halbirt; der Scheitel liegt immer nur halb so hoch über der horizontalen, als der vertical darüber gelegene Punkt der entsprechenden Wurfrichtung. Hieraus folgt, *dafs bei jedem beliebigen Wurfwinkel $\alpha$ die $x$-Axe, die Scheitelgerade, die Wurfrichtung und die $y$-Axe ein harmonisches Büschel bilden*; *$OX$, $OW$ und $OS$, $OY$ sind gegenseitig einander zugeordnete Strahlen* (vgl. u. a. J. H. T. Müller, Lehrbuch der Geometrie, Halle 1844, S. 222, No. 11). Der Winkel der Scheitelgeraden mit der $x$-Axe liegt zwischen $\frac{\alpha}{2}$ und $\alpha$; man kann ihn mit $\frac{\alpha}{2} + \alpha'$ bezeichnen, wenn $\operatorname{tg}\alpha' = \operatorname{tg}^3\frac{\alpha}{2}$, weil bei dieser Bedingung die Gleichung $y = \frac{1}{2}\operatorname{tg}\alpha . x$ unter der Form $y = \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2} + \alpha'\right)x$ darstellbar ist. Für $\alpha = 0^0$ (bei horizontalem Wurfe) liegen sämmtliche Scheitel im Ausgangspunkte, dem Coordinatenanfang; wächst $\alpha$ von $0^0$ bis $180^0$, so läfst sich die positive $x$-Axe durch linkssinnige Drehung in der Coordinatenebene um den Ursprung bis zum schliefslichen Zusammenfallen mit der negativen $x$-Axe in die successiven Lagen der Scheitelgeraden überführen. Für $\alpha = 90^0$ (verticaler Wurf) fällt die Scheitelgerade sammt der Brennpunktsgeraden selbstverständlich mit der positiven $y$-Axe zusammen; für $\alpha = 180^0$ liegen, wie für $0^0$, sämmtliche Scheitel im Coordinatenanfang. Die Scheitelgerade liegt natürlich stets oberhalb der Horizontalen.

Wir können uns ein noch lebendigeres Bild von den Lagen der erwähnten Geraden verschaffen. Nehmen wir an, die Wurfrichtung $OW$ drehe sich, umgekehrt wie der

Uhrzeiger, mit gleichförmiger Geschwindigkeit in der Coordinatenebene um den festen $O$, so entsteht die Frage, welche Bewegungen alsdann Brennpunkts- und Scheitelgerade vollführen. Die klarste Antwort hierauf sind die Differentialverhältnisse:

$$\frac{d(2\alpha)}{d\alpha} = 2; \quad \frac{d\left(\frac{\alpha}{2} + \alpha'\right)}{d\alpha} = \frac{d \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{1}{2}\operatorname{tg}\alpha\right)}{d\alpha} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{3}{4}\sin^2\alpha}.$$

Aus dem ersten derselben erkennen wir, dafs die gleichförmige Drehung der Wurfrichtung eine ebenfalls gleichförmige und gleichsinnige, aber doppelt so schnelle Drehung der Brennpunktsgeraden zur Folge hat. Weil nun beim horizontalen Wurfe die Brennpunktsgerade einen Winkel von $90^0$ mit dieser Wurfrichtung macht, so sieht man ein, dafs wenn der Wurfwinkel von $0^0$ bis $45^0$ gewachsen ist, die Brennpunktsgerade unterdessen einen Winkel von $90^0$ beschrieben hat, also mit der Horizontalen zusammenfällt und sich der Wurfrichtung bis auf $45^0$ Winkelabstand genähert hat; es versteht sich ferner, dafs die Brennpunktsgerade die Wurfrichtung einholt, sobald $\alpha = 90^0$ wird, und dafs, bei noch gröfseren Wurfwinkeln, die Brennpunktsgerade der Wurfrichtung vorauseilt, sich wieder unterhalb dieselbe begiebt und stets weiter von ihr entfernt, bis bei $\alpha = 180^0$ der Winkelabstand wieder $90^0$ geworden ist; zur Erkenntnifs alles dessen wäre übrigens die Bildung des Differentialquotienten nicht erforderlich gewesen. Mehr lehrt uns das zweite der oben aufgestellten Differentialverhältnisse. Es beweist zunächst, dafs die Geschwindigkeit der Scheitelgeraden nicht in einem so einfachen, constanten Verhältnifs zu derjenigen der Wurfrichtung steht; dieses Verhältnifs ist von $\alpha$ abhängig, aber in jedem gegebenen Falle leicht zu berechnen. Machen wir z. B. successive die Annahmen:

$$\sin^2\alpha = 0, \; = \tfrac{1}{2}, \; = \tfrac{2}{3}, \; = \tfrac{8}{9}, \; = 1,$$

so erhalten wir dem entsprechend

$$\frac{d\left(\frac{\alpha}{2} + \alpha'\right)}{d\alpha} = \tfrac{1}{2}, \; = \tfrac{4}{5}, \; = 1, \; = \tfrac{3}{2}, \; = 2.$$

Die gleichförmige Drehung der Wurfrichtung von $\alpha = 0^0$ bis $\alpha = 90^0$ bewirkt also eine gleichsinnige, ungleichförmig beschleunigte Drehung der Scheitelgeraden; darüber hinaus wird die Geschwindigkeit der Scheitelgeraden eine ungleichförmig verzögerte seyn. Weil wir uns für $\alpha = 0^0$ die Scheitelgerade mit der horizontalen Wurfrichtung zusammenfallend denken können (in Wahrheit ist dann jene Gerade auf den Punkt $O$ reducirt), so wird zunächst in Folge eines unendlich kleinen Incrementes von $\alpha = 0^0$ die Scheitelgerade um halb so viel sich drehen als die Wurfrichtung, also unterhalb dieser zurückbleiben; fährt $\alpha$ gleichförmig zu wachsen fort, so wächst zwar das Verhältnifs der Drehung der Scheitelgeraden zur Drehung der Wurfrichtung und ist bereits von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{4}{5}$ gestiegen, wenn $\alpha$ von $0^0$ bis $45^0$ gewachsen ist; da aber bis jetzt das genannte Verhältnifs immer kleiner als 1 blieb, so mufste die Scheitelgerade stets mehr gegen die Wurfrichtung zurückbleiben; der Winkelabstand beider Geraden wird ein Maximum, wenn $\sin^2\alpha = \frac{2}{3}$ und $\frac{d\left(\frac{\alpha}{2} + \alpha'\right)}{d\alpha} = 1$ geworden ist. Von hier ab dreht sich die Scheitelgerade schneller als die Wurfrichtung, für $\sin^2\alpha = \frac{8}{9}$ z. B. schon $\frac{3}{2}$mal so schnell; beide Gerade nähern sich daher beständig, bis sie für $\alpha = 90^0$ coïncidiren. In diesem Augenblicke bewegt sich die Scheitelgerade doppelt so schnell, als die Wurfrichtung, also ebenso rasch, als die in diesem Momente gleichfalls mit ihr zusammenfallende Brennpunktsgerade. Der Gang für $\alpha > 90^0$ versteht sich hiernach von selbst.

Auf das Maximum des Winkels $\alpha - \left(\frac{\alpha}{2} - \alpha'\right) = \frac{\alpha}{2} - \alpha'$ zwischen Wurfrichtung und Scheitelgeraden führt auch die Gleichung:

$$\frac{d\left(\frac{\alpha}{2} - \alpha'\right)}{d\alpha} = -\frac{d\left(\frac{\alpha}{2} + \alpha'\right)}{d\alpha} + 1 = 0$$

Man zieht hieraus die oben gefundene Bedingung $\sin^2\alpha = \frac{2}{3}$, welche identisch mit $\operatorname{tg}\alpha = \pm\sqrt{2}$ ist. Mit Benutzung einer

logarithmischen Tafel fand ich den hierdurch bestimmten spitzigen Winkel nahezu $\alpha = 54^0\,44'\,8'',2$. Da nun $\operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}+\alpha'\right) = \frac{1}{2}\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{2}\sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, so hat man sofort $\frac{\alpha}{2} + \alpha' = \frac{\pi}{2} - \alpha = 35^0\,15'\,15'',8$ und kann jetzt aus diesen beiden Werthen auch die übrigen Winkel von Interesse ableiten; ich stelle dieselben hier zusammen:

$$\alpha = 54^0\,44'\,8'',2;\quad \frac{\alpha}{2} = 27^0\,22'\,4'',1;\quad \frac{\alpha}{2} + \alpha' = 35^0\,15'\,51'',8$$

$$\alpha' = 7^0\,53'\,47'',7;\quad 2\alpha = \frac{\pi}{2} + 19^0\,28'\,16'',4;$$

$$\frac{\alpha}{2} - \alpha' = 19^0\,28'\,16'',4.$$

In Worte gefafst giebt diefs folgenden Satz: *Bei dem Wurfwinkel* $\alpha = 54^0\,44'\,8'',2$ [1]) *macht die Scheitelgerade mit der Wurfrichtung den möglichst grofsen Winkel* $19^0\,28'\,16'',4$; *eben diesen nämlichen positiven Winkelabstand* $19^0\,28'\,16'',4$ *besitzt gleichzeitig die Brennpunktsgerade von der Horizontalen, während die Scheitelgerade mit der Horizontalen und die Brennpunktsgerade mit der Wurfrichtung den Winkel* $\frac{\pi}{2} - \alpha = 35^0\,15'\,51'',8$ *bildet.* Aehnliches gilt natürlich, wenn wir die stumpfen Winkel $\pi - \alpha = 125^0\,15'\,51'',8$ als Wurfwinkel wählen; aufserdem bemerkt man leicht, *dafs die* $\alpha$ *entsprechende Wurfrichtung in diesem Falle normal zu der* $\pi - \alpha$ *entsprechenden Scheitelgeraden steht, und ebenso die* $\pi - \alpha$ *entsprechende Wurfrichtung normal zu der* $\alpha$ *entsprechenden Scheitelgeraden.*

Untersuchen wir jetzt, wann der Winkel $\frac{\pi}{2} - 2\alpha$ der Brennpunktsgeraden mit der $x$-Axe = dem Winkel $\frac{\alpha}{2} + \alpha'$ der Scheitelgeraden mit der $x$-Axe wird. Da alsdann Brennpunkts- und Scheitelgerade gleiche und entgegengesetzte Winkel mit der $x$-Axe machen, so haben wir $\frac{1}{\operatorname{tg} 2\alpha} = \frac{1}{2}\operatorname{tg}\alpha$ zu setzen, woraus $\operatorname{tg}\alpha = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$ folgt. Nennen wir den zu

1) Dieselbe differirt nicht viel vom Polarisationswinkel des Glases.

dem Zeichen + gehörigen Winkel speciell $\alpha$, so wird der zu dem Zeichen — gehörige $\pi - \alpha$ seyn. Nach dem Vorausgegangenen wissen wir nun sogleich, dafs $\alpha = 35^\circ\,15'\,51'',8$, und hieraus schliefsen wir auf die anderen, uns interessirenden Winkel; zusammengestellt sind dieselben:

$$\alpha = 35^\circ\,15'\,51'',8;\quad \pi - \alpha = 144^\circ\,44'\,8'',2;\quad \frac{\alpha}{2} = 17^\circ\,37'\,55'',9$$

$$\frac{\pi}{2} - 2\alpha = \frac{\alpha}{2} + \alpha' = 19^\circ\,28'\,16'',4;\quad \alpha' = 1^\circ\,50'\,20'',5.$$

*Wirft man also unter den Winkel* $35^\circ\,15'\,51'',8$, *oder* $144^\circ\,44'\,8'',2$, *so bilden die jedesmaligen Brennpunkts- und Scheitelgeraden gleiche und entgegengesetzte, spitzige Winkel von* $19^\circ\,28'\,16'',4$ *mit der positiven, resp. negativen x-Axe; daher fällt die zu* $\alpha$ *gehörige Brennpunktsgerade im vorliegenden Falle in die Rückverlängerung der* $\pi - \alpha$ *entsprechenden Scheitelgeraden, und ebenso die* $\pi - \alpha$ *entsprechenden Brennpunktsgerade in die Rückverlängerung der zu* $\alpha$ *gehörigen Scheitelgeraden. Die jetzigen Wurfrichtungen coïncidiren mit den vorher betrachteten Lagen der Scheitelgeraden, in welchen diese von den betreffenden Wurfrichtungen* ($\alpha = 54^\circ\,44'\,8'',2$ *und* $125^\circ\,15'\,51'',8$) *möglichst weit, und zwar um* $19^\circ\,28'\,16'',4$ *abweichen, die jetzigen Scheitelgeraden mit den damaligen Brennpunktsgeraden; die jetzige,* $\alpha$ *entsprechende Brennpunktsgerade fällt in die Rückverlängerung der dem damaligen* $\pi - \alpha$ *entsprechenden Brennpunktsgeraden, und die jetzige,* $\pi - \alpha$ *entsprechende Brennpunktsgerade in die Rückverlängerung der dem damaligen* $\alpha$ *entsprechenden Brennpunktsgeraden; die jetzige Wurfrichtung von* $35^\circ\,15'\,51'',8$ *steht normal zur damaligen von* $125^\circ\,15'\,51'',8$ *und die jetzige Wurfrichtung von* $144^\circ\,44'\,8'',2$ *normal zur damaligen von* $54^\circ\,44'\,8'',2$. *Bei dem Wurfwinkel* $35^\circ\,15'\,51'',8$ *gegen die positive oder negative x-Axe bilden die Brennpunktsgerade, die x-Axe, die Scheitelgerade und die y-Axe ein harmonisches Büschel; OB, OS und OX, OY sind einander zugeordnete Strahlen; gleichzeitig sind — wie für jedes* $\alpha$ *— OX, OW und OS, OY zugeordnete, harmonische Strahlen; daher bilden bei dem Wurfwinkel* $\frac{\pi}{2} - 35^\circ\,15'\,51'',8$

$= 54^0\,44'\,8'',2$ *die x-Axe, die Brennpunktsgerade, die Scheitelgerade und die y-Axe ebenfalls ein harmonisches Büschel mit den zugeordneten Strahlen OX, OS und OB, OY; natürlich existirt auch in diesem Falle ein zweites harmonisches Büschel, bestehend aus OX, OW und OS, OY.* Wir werden weiter unten noch eine andere Eigenthümlichkeit dieser Fälle nachweisen.

Gesetzt jetzt, es sey erwünscht, die Lage des Brennpunkts und Scheitels irgend einer der parabolischen Bahnen, die bei demselben $\alpha$ und verschiedenen $c$ entstehen, schnell ermitteln zu können, so würde man sich vortheilhaft eine der Fig. 26 Taf. III analoge, dem gegebenen $\alpha$ entsprechende, Zeichnung der geometrischen Oerter $OB$ und $OS$ herstellen. Um dann den Brennpunkt zu finden, reicht es aus, seine Distanz vom Coordinatenanfang zu kennen; diese ist aber $= \sqrt{x^2+y^2}$, wenn wir mit $x$, $y$ die Coordinaten des Brennpunkts bezeichnen; unter Berücksichtigung der oben hierfür erhaltenen Werthe ergiebt sich so für die fragliche Distanz der Werth $a = \frac{c^2}{2g}$, d. h. *der Brennpunkt liegt immer so weit vom Ausgangspunkt der Bahn ab, als sich ein mit der jeweiligen Anfangsgeschwindigkeit c vertical aufwärts geworfener Punkt erheben würde*; liefse man demnach bei constantem $c$ den Winkel $\alpha$ beliebig variiren, so erhielte man als geometrischen Ort der Brennpunkte einen um $O$ mit dem Halbmesser $a$ beschriebenen Kreis, (s. u. III). Der Scheitel liegt in $OS$, vertical über dem Brennpunkte; aus der Lage des Scheitels folgen schliefslich Wurfhöhe und Wurfweite.

## III.

Richten wir jetzt unsere Aufmerksamkeit auf die Bahnen, die bei constanter Anfangsgeschwindigkeit $c$ und verschiedenen Wurfwinkeln $\alpha$ entstehen! Um in diesem Falle die Gleichungen der geometrischen Oerter der Brennpunkte und Scheitel zu erhalten, haben wir durch Elimination des

veränderlichen $\alpha$ Relationen zwischen den Coordinaten jener Punkte aufzustellen. Es ergiebt sich leicht:

$$x^2 + y^2 = a^2 \text{ (Gl. des Orts d. Brennp.)}$$

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{\left(y - \frac{a}{2}\right)^2}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} = 1 \text{ (Gl. d. Orts d. Scheitel).}$$

Hieraus schliefsen wir, *dafs der Ort der Brennpunkte ein mit dem Radius a um den gemeinschaftlichen Ausgangspunkt der Bahnen (Coordinatenanfang) als Mittelpunkt beschriebener Kreis ist, der Ort der Scheitel hingegen eine oberhalb der Horizontalen gelegene Ellipse, deren Mittelpunkt in der Entfernung $\frac{a}{2}$ vom Coordinatenanfang auf der y-Axe liegt, deren kleine, in die y-Axe fallende, Halbaxe den Werth $\frac{a}{2}$, und deren grofse, der x-Axe parallele, Halbaxe den Werth a hat.* Auf den Kreis waren wir bereits vorhin gekommen; der Ellipse ist u. a. schon in Duhamel's analytischer Mechanik, herausgeg. von Schlömilch, Erwähnung geschehen (vergl. das. Bd. 1 S. 347). Der Kreis trifft den grofsen Durchmesser der Ellipse augenscheinlich in deren Brennpunkten.

Während $\alpha$ alle Werthe von 0° bis 180° durchläuft, beschreibt der Brennpunkt der mit $\alpha$ veränderlichen Bahn den Kreis $K_0 K_1 K_2 K_3 K_0$ (Fig. 27 Taf. III) und der Scheitel zu gleicher Zeit die Ellipse $E_0 E_1 E_2 E_3 E_0$; die mit 0, 1, 2, 3, 0 signirten Punkte entsprechen den Wurfwinkeln 0°, 45°, 90°, 135°, 180° (vgl. die Ausdrücke für die Coordinaten des Brennpunkts und Scheitels). Uebereinstimmend mit dem Frühern coïncidirt $K_2$ mit $E_2$ und liegen die zu den Scheiteln $E_1$, $E_3$ gehörigen Brennpunkte $K_1$, $K_3$ in der horizontalen $x$-Axe, $K_0$ aber in der negativen $y$-Axe.

Um die in Folge einer Aenderung des $\alpha$ eintretenden Bewegungen des Brennpunkts und Scheitels schärfer zu erkennen, bilden wir die Differentialquotienten:

$\frac{dx}{d\alpha} = 2a\cos 2\alpha$; $\frac{dy}{d\alpha} = 2a\sin 2\alpha$ (für den Brennpunkt)

$\frac{dx}{d\alpha} = 2a\cos 2\alpha$; $\frac{dy}{d\alpha} = a\sin 2\alpha$ (für d. zugehörigen Scheitel).

Man sieht hieraus zunächst, dafs die horizontalen Componenten der Bewegung beider Punkte stets einander gleich sind, dafs also diese Punkte für jedes $\alpha$ in Einer Verticalen liegen müssen, wenn dieſs für irgend ein $\alpha$ der Fall ist; das Maximum der horizontalen Geschwindigkeiten findet für $\alpha = 0^0$, $= 90^0$ und $180^0$ statt, das Minimum 0 für $\alpha = 45^0$, oder $= 135^0$; (hiebei ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht, $\alpha$ sey der Zeit proportional). Man erkennt ferner, dafs die verticale Componente der Bewegung des Brennpunkts stets doppelt so grofs als diejenige des Scheitels ist; da nun für $\alpha = 0^0$ der Brennpunkt um $a$ unterhalb des in $O$ befindlichen Scheitels liegt, so wird der Brennpunkt in die Horizontale sich erhoben haben, wenn bei $\alpha = 45^0$ der Scheitel um $\frac{a}{2}$ darüber hinaus gestiegen ist; hat der Scheitel aber bei $\alpha = 90^0$ die Verticalsteigung $a$ vollzogen, so wird der Brennpunkt eine solche von $2a$ gemacht, d. h. den Scheitel eingeholt haben; an eine andere, hiermit zusammenhängende, Thatsache werden wir weiter unten erinnern. Das Verhältnifs der von Brennpunkt und Scheitel beschriebenen Bogenelemente zu der gleichzeitig stattgefundenen Aenderung des Wurfwinkels, resp. die Gränzen jener Verhältnisse geben uns die Differentialquotienten

$$\frac{ds}{d\alpha} = \sqrt{\left(\frac{dx}{d\alpha}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\alpha}\right)^2} = 2a \text{ (für den Brennpunkt)}$$

$$\frac{d\sigma}{d\alpha} = \sqrt{\left(\frac{dx}{d\alpha}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\alpha}\right)^2} = a\sqrt{1+3\cos^2 2\alpha} \text{ (für d. Scheitel)}$$

hieraus findet man das unter einander bestehende Verhältnifs der genannten, durch zwei unendlich nahe Verticale auf Kreise und Ellipse begränzten Bogenelemente

$$\frac{ds}{d\sigma} = 2 : \sqrt{1+3\cos^2\alpha}.$$

Wenn demnach $\alpha$ von den Werthen $0^0$, oder $90^0$ an eine Zunahme $d\alpha$ erfährt, so fallen die von dem Brennpunkte auf dem Kreise und von dem Scheitel auf der Ellipse beschriebenen, unendlich kleinen, horizontalen Wegelemente gleich lang aus; ändert sich aber $\alpha$ von $45^0$, oder $135^0$ an, so ist das vom Brennpunkt beschriebene, verticale Kreiselement doppelt so grofs als das gleichzeitig vom Scheitel beschriebene, verticale Ellipsenelement; im Allgemeinen hat das Gräzenverhältnifs $\frac{ds}{d\sigma}$ einen zwischen 1 und 2 liegenden Werth, was daher auch bezüglich des Verhältnisses des ganzen Kreisumfanges zum ganzen Ellipsenumfange gelten mufs. Diese, bei dem Wachsthum des $\alpha$ von $0^0$ bis $180^0$, von Brennpunkt und Scheitel zurückgelegten, geschlossenen Bahnen verhalten sich natürlich auch wie Kreis- und Ellipsenquadrant; der arithmetische Ausdruck für dieses Verhältnifs ist bekanntlich

$$s : \sigma = \tfrac{1}{2}\pi a : aE(k, \tfrac{1}{2}\pi),$$

worin $E(k, \frac{1}{2}\pi) = \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sqrt{1 - k^2 \sin^2\varphi}\, d\varphi$ das vollständige, elliptische Integral zweiter Art bedeutet, mit dem *Modulus* (hier identisch mit der numerischen Excentricität) $k = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}$, wenn $a$, $b$ die Halbaxen der Ellipse sind, und mit der *Amplitude* (hier identisch mit dem Complement der excentrischen Anomalie) $\frac{1}{2}\pi$. Jenes Integral kann durch Zugrundelegung einer nach geraden Potenzen, entweder von $k$, oder von $k' = \sqrt{1 - k^2} = \frac{b}{a}$ fortschreitenden, unendlichen Reihe berechnet werden. Gegenwärtig ist $k = \sqrt{0{,}75} = 0{,}8660255$, $k' = 0{,}5$, also $k'$ weit kleiner als $k$ und daher die Reihe mit $k'$ derjenigen mit $k$ vorzuziehen. Uebrigens sind wir durch die in Schlömilch's logarithmischen Tafeln angegebenen Längen von Ellipsenquadranten der Mühe der Berechnung überhoben und erhalten sogleich

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{\frac{1}{2}\pi}{1{,}21106} = \frac{1{,}5708}{1{,}21106} = \frac{1}{0{,}770983} = 1{,}2970456.$$

Schneller noch finden wir das Verhältnifs der von Brennpunkt und Scheitel umschriebenen Flächen; dasselbe ist offenbar $= \frac{\pi a^2}{\pi a b} = \frac{a}{b} = 2$; der Flächengehalt des Kreises ist das Doppelte von dem der Ellipse.

Wollte man die für ein gegebenes $c$ construirten Oerter, Kreis und Ellipse, benutzen, um für jedes $\alpha$ schnell die Lage des resultirenden Brennpunkts und Scheitels zu ermitteln, so würde z. B. die Kenntnifs der diesen Punkten gemeinsamen Abscisse völlig genügen. Je nachdem nun $\alpha$ dem ersten, oder zweiten Quadranten angehört, kann man setzen:

$$\sin 2\alpha = \sin 2\left(\frac{\pi}{4} \mp \alpha_1\right) = \sin\left(\frac{\pi}{2} \mp 2\alpha_1\right) = \cos 2\alpha_1,$$

oder

$$\sin 2\alpha = \sin 2\left(\frac{3\pi}{4} \mp \alpha_1\right) = \sin\left(\frac{3\pi}{2} \mp 2\alpha_1\right) = -\cos 2\alpha_1,$$

und diesen Fällen entsprechend wird also die fragliche Abscisse:

$$x = a \sin 2\alpha = a \cos 2\alpha_1, \text{ oder } x = a \sin 2\alpha = -a \cos 2\alpha_1.$$

Hieran knüpft sich folgende Regel: Man ziehe, je nachdem $\alpha$ dem ersten, oder zweiten Quadranten angehört, unter dem geeigneten, spitzigen Winkel $2\alpha_1$ gegen die positive, oder negative Richtung der $x$-Axe einen Kreisradius und durch den Endpunkt desselben eine Parallele mit der $y$-Axe; die Durchschnittspunkte dieser Parallelen mit dem Kreis und der Ellipse sind dann die gesuchten Punkte. In der Figur ist angenommen, dafs $\alpha$ in dem Intervall 0° bis 90° liege; den Winkel $\alpha = \frac{\pi}{4} - \alpha_1$ entsprechen dann die Punkte $B$, $S$ und dem Winkel $\alpha = \frac{\pi}{4} + \alpha_1$ die Punkte $B'$, $S'$; $OM$ ist die in beiden Fällen gleiche halbe Wurfweite; $SM$, resp. $S'M$ ist die Wurfhöhe.

In Hinsicht auf die vorausgegangenen Betrachtungen können wir uns über die Lage des Brennpunkts und Scheitels einer bei der Anfangsgeschwindigkeit $c$ und dem Wurfwin-

kel $\alpha$ entstehenden parabolischen Bahn auch so aussprechen: Der *Brennpunkt* ist der Schnittpunkt eines um den Ausgangspunkt beschriebenen *Kreises* vom Halbmesser $a = \frac{c^2}{2g}$ mit einer vom Ausgangspunkt unter dem Winkel $2\alpha$ gegen die negative $y$-Axe gezogenen *Geraden*, den Winkel im positiven Sinne von dieser Axe ausgezählt gedacht; oder kürzer: *der Brennpunkt ist der Schnittpunkt des durch c bestimmten Brennpunktskreises mit der durch $\alpha$ bestimmten Brennpunktsgeraden.* Analog ist der *Scheitel* der Schnittpunkt einer oberhalb der horizontalen liegenden, diese im Ausgangspunkt der Bahn berührenden *Ellipse* vom grofsen, horizontalen Halbmesser $a$ und vom kleinen, vertikalen Halbmesser $\frac{a}{2}$ mit einer vom Ausgangspunkt unter dem positiven Winkel $\frac{\alpha}{2} + \alpha'$ gegen die positive $x$-Axe gezogenen *Geraden*, den Winkel $\alpha'$ durch die Gleichung $\operatorname{tg}\alpha' = \operatorname{tg}^3\frac{\alpha}{2}$ definirt gedacht; oder kürzer: *der Scheitel ist der Schnittpunkt der durch c bestimmten Scheitelellipse mit der durch $\alpha$ bestimmten Scheitelgeraden.*

Die Durchschnittspunkte $P$, $P'$ des Kreises mit der Ellipse sind gleichzeitig Scheitel zu den unterhalb gelegenen Brennpunkten $Q$, $Q'$ und Brennpunkte zu den oberhalb befindlichen Scheiteln $R$, $R'$; sie bieten aber noch ein weiteres Interesse. Zieht man nämlich durch dieselben die vertikalen Sehnen $PQ$, $P'Q'$, so ist klar, dafs diese, wie jede andere vertikale Kreissehne, von der horizontalen $x$-Axe halbirt werden; durch $OQ$, $OP$ und $OQ'$, $OP'$ sind daher die bereits von uns besprochenen Brennpunkts- und Scheitelgeraden gegeben, welche gleiche und entgegengesetzte Winkel mit der positiven und negativen $x$-Axe machen; die Brennpunktsgerade $OQ$ fällt in die Rückverlängerung der Scheitelgeraden $OP'$ und die Brennpunktsgerade $OQ'$ in die Rückverlängerung der Scheitelgeraden $OP$. Die Coordinaten der Punkte $P$, $P'$ sind bestimmt durch die beiden simultanen Gleichungen

$$x^2+y^2=a^2;\ \frac{x^2}{a^2}+\frac{\left(y-\frac{a}{2}\right)^2}{\left(\frac{a}{2}\right)^2}=1,$$

woraus man drei Paare zusammengehöriger Coordinaten zieht, nämlich:

$$x_1=0,\ y_1=a;\ x_2=+\tfrac{2}{3}a\sqrt{2},\ y_2=\tfrac{1}{3}a;\ x_3=-\tfrac{2}{3}a\sqrt{2},\ y_3=\tfrac{1}{3}a.$$

Das erste Paar bestimmt den Punkt $K_2E_2$, das zweite $P$, das dritte $P'$. Die Gleichung der Scheitelgeraden $OP$ ist daher $y=\frac{y_2}{x_2}x=\frac{1}{2\sqrt{2}}x$, was mit unserer früheren Gleichung $y=\frac{1}{2}\operatorname{tg}\alpha.x$ für $\operatorname{tg}\alpha=\frac{1}{\sqrt{2}}$, wie es seyn mufs, übereinstimmt.

Den Werthen ihrer Ordinaten gemäfs liegen die Punkte $P$, $P'$ um $\frac{1}{3}a$ über, die Punkte $Q$, $Q'$ um ebensoviel unter dem Horizont; die Strecken $RD$ und $R'D'$, sowie die Ellipsensehnen $RP$ und $R'P'$ sind daher ebenfalls $=\frac{1}{3}a$, *so dafs die Abstände a der Punkte D, D' von der Horizontalen durch die Ellipsenpunkte R, P und R', P' in drei gleiche Theile zerlegt werden*; diefs führt zu dem Satz: *Wirft man einen schweren Punkt mit der Geschwindigkeit c unter dem Winkel* $ROX=35^0\,15'\,51'',8$, *so fällt der Scheitel der Bahn in den Punkt P und der Brennpunkt derselben nach Q dergestalt, dafs die drei Punkte R, P, Q in eine Vertikale zu liegen kommen (was aufser bei den Punkten R', P', Q' nur noch beim horizontalen und vertikalen Wurfe der Fall ist)* [1], *und dafs Winkel* $POX=QOX=19^0\,28'\,16'',4$ *wird; zu dem entspricht dem Wurfwinkel* $\frac{\pi}{2}-ROX=54^0\,44'\,8'',2$ *eine Parabel, deren Scheitel in R und deren Brennpunkt in P liegt; auch bildet bei diesem Wurfwinkel die Scheitelgerade den möglichst grofsen Winkel* $19^0\,28'\,16'',4$ *mit der Wurfrichtung.* Dafs sich diesem Satze ein ähnlicher an die Seite stellen läfst, wenn man von dem Wurfwinkel $R'OX=\pi-ROX$ ausgeht, versteht sich von selbst.

1) Der Beweis für die Richtigkeit obiger Behauptung bildet den Schluſs dieses Aufsatzes.

Weil ferner die Scheitel $R$, $R'$ von den zugehörigen Brennpunkten $P$, $P'$ und von den Punkten $D$, $D'$ gleichweit abstehen, so folgt, dafs die Gerade $DD'$ die *Directrix* der betreffenden beiden Bahnen ist; da jedoch bei constantem $c$ und veränderlichem $\alpha$ die Brennpunkte sämmtlicher Bahnen gleichweit von $O$ abstehen, $O$ aber allen Bahnen gemeinsam ist, *so mufs die jedenfalls horizontallaufende Directrix $DD'$ für alle diese Bahnen dieselbe seyn.* Man schliefst dieſs auch sehr leicht aus der Gleichung der Directrix $y=n+\frac{p}{4}=a$, oder aus dem schon erwähnten Umstande, dafs der Differentialquotient $\frac{d\left(n-\frac{p}{4}\right)}{d\alpha}=2\frac{dn}{d\alpha}$, d. h. dafs die in Folge einer Aenderung des $\alpha$ eintretende, positive oder negative Vertikalsteigung des Brennpunkts immer das Doppelte der in gleichem Sinne erfolgenden Neigung des Scheitels beträgt. Die Gemeinschaftlichkeit der Directrix für oben charakterisirte Bahnen ist u. a. schon in Duhamel's analytischer Mechanik hervorgehoben, auf welches Werk ich bezüglich einiger anderen hierher gehörigen Betrachtungen nochmals verweise.

Bevor ich schliefse, sey es mir erlaubt, noch auf eine andere Thatsache aufmerksam zu machen! Da die durch den Brennpunkt einer Ellipse von den Halbmesser $a$, $b$ normal zur grofsen Axe $2a$ gezogene Sehne bekanntlich $=2\frac{b^2}{a}$ ist, so giebt dieſs für die abgehandelte Scheitelellipse die Gröfse $\frac{a}{2}=$ der kleinen Halbaxe. Dieſs geht übrigens auch aus dem unmittelbar einleuchtenden Theorem hervor: *Zieht man durch die Durchschnittspunkte des Brennpunktskreises mit der grofsen Axe der Scheitelellipse, d. h. durch die Brennpunkte der letztern Curve vertikale Gerade, so werden die von der x-Axe und der Directrix $DD'$ begränzten Stücke a derselben durch die Ellipse und deren grofse Axe in vier gleiche Theile zerlegt.* Die zu den Brennpunkten der Ellipse und den oberhalb liegenden Scheiteln gehörigen Wurf-

linien haben den Parameter $a$ und entsprechen den Wurfwinkeln $60^0$ und $\pi - 60^0$; die zu den unterhalb liegenden Scheiteln und Brennpunkten gehörigen Bahnen haben den Parameter $3a$ und entstehen bei den Wurfwinkeln $30^0$ und $\pi - 30^0$. Der Parameter $2a$ kommt bei den Wurfwinkeln $45^0$ und $\pi - 45^0$ vor, der Parameter $4a$ beim horizontalen, der Parameter 0 beim vertikalen Wurfe. Der Parameter $4a$ besitzt auch die Umhüllende (Enveloppe) der zahllosen, diesem $a$ und allen möglichen $\alpha$ entsprechenden Wurflinien; der Scheitel der umhüllenden, nach der Richtung der Schwere sich öffnenden, Parabel liegt, wie bekannt, auf der positiven $y$-Axe um die Strecke $a$ von $O$ entfernt, der Brennpunkt derselben also in $O$ selbst. Denkt man sich jeden der beiden Aeste der Umhüllenden successive gebildet, indem von der vertikalen Wurflinie an zu beiden Seiten in continuirlicher Aufeinanderfolge die unzähligen, anderen Bahnen auftreten, so erscheinen die genannten Aeste als identisch mit den parabolischen Curven, die durch zwei vom Scheitel $K_2 E_2$ der Enveloppe horizontal nach rechts und links mit der Geschwindigkeit $c$ geworfenen, schweren Punkte beschrieben werden.

Die umhüllende Parabel trennt bekanntlich die bei der Anfangsgeschwindigkeit $c$ unerreichbaren Punkte von den durch je zwei Bahnen erreichbaren; die Punkte der Umhüllenden selbst können nur durch je Eine, sie tangirende Bahn getroffen werden. Wenn man bedenkt, dafs die dem Wurfwinkel $45^0$ entsprechende Bahn mit dem rechtsliegenden Aste der Umhüllenden in demselben Punkte die Horizontale trifft, also den erwähnten Ast in der Horizontalen berührt, so sieht man ein, dafs die Berührungspunkte der bei kleinern Wurfwinkeln entstehenden Bahnen von geringerer Wurfhöhe und Wurfweite unterhalb des Horizonts liegen müssen; an der Bildung des oberhalb der Horizontalen befindlichen Stückes des rechtsliegenden Enveloppenastes können nur die zu den Wurfwinkeln $90^0$ bis $45^0$ gehörigen Bahnen Antheil haben. Am deutlichsten geht dieſs aus den Werthen für die Coordinaten des Berührungspunktes hervor; wir fin-

den dieselben aus zwei gleichzeitigen Relationen zwischen $x$, $y$, wovon die eine die Umhüllende, die andere irgend eine der erzeugenden Parabeln (Charakteristiken) repräsentirt. Wir haben nun: $x^2 = 4a(a - y)$ (Enveloppe); $y = x\,\mathrm{tg}\,\alpha - \frac{x^2}{4a\cos^2\alpha}$ (Charakteristik); setzt man die aus beiden Gleichungen genommenen Werthe von $y$ einander gleich, so wird

$$\mathrm{tg}\,\alpha \,.\, x^2 - 4ax + 4a^2 \cot\alpha = 0$$

$$x = \frac{2a \pm \sqrt{4a^2 - 4a^2}}{\mathrm{tg}\,\alpha} = 2a\,\mathrm{tg}\,\alpha\,;\quad y = a - \frac{x^2}{4a} = a(1 - \cot^2\alpha)$$

Diese Ausdrücke für die Coordinaten des Berührungspunktes bestätigen, bei verschiedenen Annahmen für $\alpha$, das oben Gesagte vollkommen; dafs die bei horizontalem Wurfe entstehende Bahn die Umhüllende erst im Unendlichen berührt, hätten wir auch daraus schliefsen können, dafs jener Wurflinie derselbe Parameter, wie der Enveloppe, zukommt.

Es bleibt mir noch übrig, eine vorausgegangene Behauptung zu rechtfertigen. Ich sagte, dafs der Schnittpunkt der Wurfrichtung mit der Scheitelellipse, aufser beim horizontalen und vertikalen Wurfe, nur dann mit Scheitel und Brennpunkt der resultirenden Bahn in Eine Vertikale fiele, wenn $\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{1}{\pm\sqrt{2}}$, also $\alpha = 35^0\,15'\,51'',8$, oder $= 144^0\,44'\,8'',2$ wäre. Um dieſs zu beweisen, erinnern wir uns an die Gleichung $x = a\sin 2\alpha$ der durch Scheitel und Brennpunkt gehenden Vertikalen und schliefsen daraus, dafs die Abscisse des Schnittpunkts der Wurfrichtung mit der Ellipse denselben Werth $a\sin 2\alpha$ haben mufs, falls er in jener Vertikalen liegen soll. Die Coordinaten des genannten Schnittpunkts sind durch die zwei Gleichungen

$$y = x\,\mathrm{tg}\,\alpha \text{ (Wurfrichtung)};\quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{\left(y - \frac{a}{2}\right)^2}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} = 1 \text{ (Ellipse)}$$

völlig bestimmt. Substituirt man den aus der ersten Gleichung genommenen Werth von $y$ in die zweite, so wird diese zu

$$[(1 + 4\,\mathrm{tg}^2\alpha)x - 4a\,\mathrm{tg}\,\alpha]x = 0.$$

Hieraus folgen für die gewünschte Abscisse die zwei Werthe

$x_1 = 0$; $x_2 = 4a\,\mathrm{tg}\,\alpha : (1 + 4\,\mathrm{tg}^2\,\alpha) = 2a \sin 2\alpha : (1 + 3\sin^2\alpha)$;

der erste derselben bezieht sich auf den unabänderlichen Ausgangspunkt $O$, der andere auf den zweiten, von $\alpha$ abhängigen Schnittpunkt. Damit nun zunächst $0 = a \sin 2\alpha$ sey, mufs $\alpha = 0^0$, $= 180^0$, oder $= 90^0$ genommen werden; die Bedeutung dieser Bedingungen ist klar: bei horizontalem Wurfe stellt offenbar der Punkt $O$ die zwei *zusammengerückten* Schnittpunkte vor, welche mit Scheitel und Brennpunkt in die nämliche Vertikale, die negative $y$-Axe, fallen, und zwar coïncidirt der Scheitel mit den beiden Schnittpunkten in $O$; bei vertikalem Wurfe wird $x_1 = x_2 = 0$, es fallen jetzt beide *getrennte* Schnittpunkte in die durch Scheitel und Brennpunkt gezogene Vertikale und zwar befindet sich der zweite (von $O$ verschiedene) Schnittpunkt sammt Brennpunkt und Scheitel in einem und demselben Punkte $K_2 E_2$. Damit aber $2a \sin 2\alpha : (1 + 3\sin^2\alpha) = a \sin 2\alpha$ werde, mufs $\sin^2\alpha = \frac{1}{3}$, oder $\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{1}{\pm\sqrt{2}}$ seyn; weitere Möglichkeiten sind nicht vorhanden.

Karlsruhe, im Januar 1868.

## VI. *Ueber das relative Volum der Verbindungen zweiter Ordnung; von P. Kremers.*

Die hiernächst zusammengestellten, der mittlern Temperatur entsprechenden Volumina sind berechnet aus den früher (Bd. 120, S. 632 und Bd. 122, S. 249) angeführten Atomgewichten [1]) und den im Folgenden näher bezeichneten speci-

1) Die von den frühern verschieden angenommenen Atomgewichte sind folgende:

K = 39,0; Ag = 107,7; Cl = 35,4; Br = 79,8; J = 126,5 Stas 65.
Tl = 203,6 Werther 64. W = 92,1 Marchand 50, Schneider 50.

fischen Gewichten.[1]) Der leichtern Uebersicht wegen sind die miteinander zu vergleichenden Volumina in jedem der folgenden Schemata bezeichnet durch das die einzelnen Verbindungen unterscheidende Atom, während der mit diesem Atome verbundene, den einzelnen Verbindungen gemeinschaftliche Atomencomplex dem Schema überschrieben ist.

Die Volumina der Verbindungen[2])

$O, CO_2$

| | | |

gen gemeinschaftliche Atomencomplex befindet sich am Ende der Linien erster Richtung, welche durch ausgezogene Curven dargestellt sind, um sie von den durch strichirte Curven dargestellten Linien zweiter Richtung leicht unterscheiden zu können.

Wird der durch das gemeinschaftliche Atom O bezeichnete Theil der frühern (Bd. 130, Taf. III) Fig. 1 mit dem durch den gemeinschaftlichen Atomencomplex O, $CO_2$ bezeichneten Theile der vorliegenden Fig. 1 verglichen, so sind die einzelnen Curven der frühern Figur durch den zu O hinzutretenden Atomencomplex $CO_2$ derart gleichmäfsig von der Abscissenaxe entfernt, dafs beide Figuren nicht wesentlich sich unterscheiden.

Wird in der Linie zweiter Richtung

Mg Ca O, $CO_2$

das Atom C durch das schwerere Atom Si ersetzt, so wird [1])

Mg Ca O, $SiO_2$

16,0 20,3

die Curve Mg Ca der vorliegenden Fig. 1 noch weiter und zwar auch wieder ziemlich gleichmäfsig von der Abscissenaxe entfernt; wird dagegen in der letztern Linie das Atom Si durch das schwerere Atom Ti ersetzt, so wird [2])

Mg Ca O, $TiO_2$

15,6 17,3

die Curve Mg Ca der Abscissenaxe wieder genähert. Dieses verschiedene Verhalten ist dadurch bedingt, dafs die drei Atome

| | |
|---|---|
| Ti | |
| Si | C |

1) MgO, $SiO_2$ rhombisch = 3,13 Mittel aus 3,11 Hautefeuille 64 Kenngott (Schröder 59) 3,16 Ebelmen 51.
CaO, $SiO_2$ monoklinoëdrisch = 2,86 Sefström 2,85, Gmelin 2,87, Rammelsberg (Schröder 59).

2) MgO, $TiO_2$ rhombisch = 3,91 Hautefeuille 64.
CaO, $TiO_2$ quadratische Tafeln = 4,0 Hautefeuille 64.

zwei verschiedenen Linien, der Linie zweiter Richtung Ti Si und der Linie dritter Richtung Si C angehören.

Die Volumina der Verbindungen [1])

$O, SO_3$

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li 24,9 | Na 26,8 | K 32,8 | | | Rb | | | Cs | | | | Tl 37,2 |
| Mg 22,7 | Zn 23,6 | Cd | | | | | | | | | | |
| Ca 26,0 | Sr 23,2 | Ba 26,0 | | | | | | | | | | |

sind in vorerwähnter Weise in Fig. 2, Taf. IV graphisch dargestellt.

Fig. 2 unterscheidet sich von Fig. 1 wesentlich dadurch, dafs die Curve erster Richtung Ca Sr Ba von der Curve erster Richtung Mg Zn Cd in Fig. 2 schon zwischen den Punkten Ca und Sr geschnitten wird, während diefs in Fig. 1 erst zwischen den Punkten Sr und Ba stattfinden kann. Die drei Curven erster Richtung folgen demnach in Fig. 2, Taf. IV schon bei den Punkten Na Zn Sr ihrem Ge-

1) $LiO, SO_3 = 2{,}21$ bei 17°,5 Kremers 57.
$NaO, SO_3$ rhombisch = 2,65 Thomson 2,63 Karsten Filhol 48 und 2,67 Breithaupt 2,69 Schröder 59.
$KO, SO_3$ rhombisch = 2,65 Penny (Schröder 59) Schiff 58 Mittel aus 2,63 Filhol 48 und 2,64 Wattson 2,66 Joule und Playfair 48 Kopp Schröder 59.
$TlO, SO_3$ monoclinoëdrisch = 6,77 Lamy 62.
$MgO, SO_3 = 2{,}64$ Mittel aus 2,61 Karsten 2,63 Filhol 48 und 2,68 bei 16° Pape 63.
$ZnO, SO_3 = 3{,}42$ Mittel aus 3,40 Filhol 48 Karsten 3,44 bei 16° Pape 63.
$CaO, SO_3$ rhombisch = 2,96 bei 4° Le Royer und Dumas Neumann (Schröder 59) 2,97 Manross 52.
$SrO, SO_3$ rhombisch = 3,95 Breithaupt Mittel aus 3,93 Manross 52 und 3,96 bei 0° Kopp (Schröder 59).
$BaO, SO_3$ rhombisch = 4,48 G. Rose 46.

wichte gemäfs aufeinander [1]), während dieſs in Fig. 1 erst bei den auf K Cd Ba folgenden Punkten beobachtet werden kann.

Wird in dem Gliede Ba O, $SO_3$ das Atom S durch das schwerere Atom Se ersetzt, so wird [2])

Ba O, $SeO_3$
30,0

der Punkt Ba von der Abscissenaxe entfernt.

Wird in der Linie zweiter Richtung

K · Ba O, $SO_3$

das Atom S durch das schwerere Atom Cr ersetzt, so wird [3])

K · Ba O, $CrO_3$
35,8 30,2

die Curve zweiter Richtung K · Ba gleichfalls von der Abscissenaxe entfernt.

Die bei steigendem Atomgewichte in der Linie dritter Richtung

Cr S
3,8 7,8 (Bd. 122, S. 246)

beobachtete, durch die Verbindung dieser Linie mit $O_3$

Cr S $O_3$
18,0 20,5 (Bd. 130, S. 78 und 93)

von 0,5 schon auf 0,1 reducirte Abnahme des Volums [4]) wird demnach durch die weitere Verbindung der letztern Linie mit KO oder Ba O in eine Zunahme des Volums umgeändert.

1) Je gröfser das Gewicht, um so kleiner das Volum.
2) Ba O, $SeO_3 = 4{,}67$ bei 22° Schafarik 63.
3) KO, $CrO_3$ rhombisch = 2,71 Kopp Mittel aus 2,69 Schiff 58 und 2,72 bei 4° Joule und Playfair 48.
Ba O, $CrO_3 = 4{,}20$ Mittel aus 3,90 bei 11° Bödeker und Giesecke 60 und 4,49 bei 23° Schafarik 63.
4) Bezogen auf die mittlere Masse.

Die Volumina der Verbindungen [1])

$O, NO_5$

| Li | Na | K | | | Rb | | | Cs | | | | Tl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29,0 | 37,6 | 48,1 | | | | | | | | | | 45,8 |

| Ca | Sr | Ba |
|---|---|---|
| 34,9 | 35,7 | 40,8 |

sind in vorerwähnter Weise in Fig. 3, Taf. IV graphisch dargestellt.

In dieser Figur ist der Punkt K von der Abscissenaxe weiter entfernt als der Punkt Tl und erreicht also die Linie

Li Na K · · Rb · · Cs · · · Tl $O, NO_5$

zwischen den Punkten K und Tl ein Maximum des Volums.

Die Volumina der Verbindungen [2])

1) $LiO, NO_5$ hexagonal = 2,38 Mittel aus 2,33 bei 17°,5 Kremers 57 und 2,44 Troost 57.

$NaO, NO_5$ hexagonal = 2,26 Filhol 48 bei 4° Joule und Playfair 48 Schröder 59 und 2,27 Buignet 61.

$KO, NO_5$ rhombisch = 2,10 Karsten bei 4° Joule und Playfair 48 Schiff 59 und 2,09 bei 4° Schröder 59 und 2,13 Buignet 61.

$TlO, NO_5$ = 5,8 Lamy 62.

$CaO, NO_5$ = 2,35 Mittel aus 2,24 Filhol 48 und 2,47 bei 17°,5 Kremers 57.

$SrO, NO_5$ regulär = 2,96 bei 4° Schröder 59 und 2,89 Karsten (Schröder 59).

$BaO, NO_5$ regulär = 3,20 Filhol 48 Mittel aus 3,16 bei 4° Joule und Playfair 48 und 3,18 Karsten 3,22 bei 4° Schröder 59 und 3,24 bei 17°,5 Kremers 52.

2) $NaO, ClO_5$ regulär = 2,38 Mittel aus 2,29 Bödeker 60 und 2,47 Berthelot 55.

$KO, ClO_5$ monoclinoëdrisch = 2,33 Buignet 61 bei 4° Joule und Playfair 48 und 2,35 bei 17°,5 Kremers 57.

$NaO, BrO_5$ regulär = 3,34 bei 17°,5 Kremers 57.

$KO, BrO_5$ regulär = 3,27 bei 17°,5 Kremers 57.

$NaO, JO_5$, regulär = 4,28 bei 17°,5 Kremers 57.

| | | |
|---|---|---|
| Na | K | O, Cl $O_5$ |
| 44,7 | 52,5 | |
| Na | K | O, Br $O_5$ |
| 45,1 | 51,0 | |
| Na | K | O, J $O_5$ |
| 46,1 | 53,6 | |
| K | Tl | O, Cl $O_7$ |
| 54,5 | 62,6 | |

sind in vorerwähnter Weise in Fig. 9, Taf. IV graphisch dargestellt.

Während in dieser Figur die beiden Curven O, J $O_5$ und O, Br $O_5$ ziemlich gleichmäfsig nebeneinander verlaufen, wird dagegen die letztere Curve von der Curve O, Cl $O_5$ geschnitten. Es ist diefs dadurch bedingt, dafs bei mittlerer Temperatur die Verbindung K O, Cl $O_5$ monoclinoëdrisch, die übrigen Verbindungen dieser Gruppe regulär krystallisiren und von zwei verschiedenen Krystallformen eines Körpers gewöhnlich diejenige das kleinste Volum besitzt, welche die reguläre ist oder ihr zumeist sich nähert. [1])

KO, $JO_5$ regulär = 3,98 bei 17°,5 Kremers 57.
KO, $ClO_7$ rhombisch = 2,54 Kopp 63.
TlO, $ClO_7$ rhombisch = 4,84 bei 15°,5 Roscoe 66.

1) C hexagonal = 2,6 (sp. G. = 2,27 Regnault),
» regulär = 1,7 (sp. G. = 3,5 Gmelin).
S monoclinoëdrisch = 8,1 (sp. G. = 1,98 Marchand u. Scheerer),
» rhombisch = 7,8 (sp. G. = 2,05 Marchand u. Scheerer).
$WO_3$ rhombisch = 18,3 (sp. G. = 6,34 Nordenskiöld 61),
» tetragonal = 16,1 (sp. G. = 7,23 Zettnow 67).
$SbO_3$ rhombisch = 39,2 (sp. G. = 3,72 Terreil 66),
» regulär = 28,6 (sp. G. = 5,11 Terreil 66).
$FeS_2$ rhombisch = 12,8 (sp. G. = 4,7 Gmelin),
» regulär = 12,0 (sp. G. = 5,0 Gmelin).
$TiO_2$ rhombisch = 10,0 (sp. G. = 4,1 Hautefeuille 64),
» tetragonal = 9,5 (Rutil sp. G. = 4,3 Hautefeuille 63).
$SnO_2$ rhombisch = 11,2 (sp. G. = 6,72 Daubrée 49),
» tetragonal = 10,8 (sp. G. = 6,96 Mohs).
CaO, $CO_2$ hexagonal = 18,4 (sp. G. = 2,72 Le Royer u. Dumas),
» rhombisch = 17,1 (mit einem Prismenwinkel von weniger als 120° sp. G. = 2,93 wie oben angegeben).

Die beiden Atome

Pb und Ag

bilden mit verschiedenen Atomencomplexen Verbindungen, deren Volumina in gleicher Weise aufeinander folgen. Es gehören dahin die Atomencomplexe

$O, CO_2$ und $O, SO_3$ und $O, NO_5$.

Die Verbindung von Pb mit einem dieser Atomencomplexe hat ein kleineres Volum [1])

| $PbO, CO_2$ | $PbO, SO_3$ | $PbO, NO_5$ |
|---|---|---|
| 20,5 | 24,0 | 36,7 |

als die Verbindung von Ag mit dem gleichen Atomencomplexe

| $AgO, CO_2$ | $AgO, SO_3$ | $AgO, NO_5$ |
|---|---|---|
| 22,8 | 28,7 | 39,1 |

und entspricht hier das kleinere Volum dem geringeren Gewichte und dem gröfseren Abstande vom Schmelzpunkte (Bd. 133, S. 503).

Mit den entsprechenden Verbindungen der Linie

Li Na K · · Rb · · Cs · · · Tl

verglichen ist Volum Pb in einem Falle ($O, SO_3$) kleiner als Volum Li, in den beiden anderen Fällen liegt es zwischen Li und Na, während Volum Ag in allen drei Fällen zwischen Na und K liegt. Es wird indefs auch Volum Ag um einen Punkt verschoben und liegt zwischen Li und Na in Verbindung mit $O, ClO_5$. [2])

1) $PbO, CO_2$ rhombisch = 6,52 Mittel aus 6,47 Mohs 6,5 John 6,60 Smith (Schröder 59).
$AgO, CO_2$ = 6,04 Mittel aus 6,0 bei 17°,5 Kremers 52 und 6,08 Karsten.
$PbO, SO_3$ rhombisch = 6,30 Filhol 48 Mohs 6,17 Karsten 6,35 Smith (Schröder 59).
$AgO, SO_3$ rhombisch = 5,42 Mittel aus 5,41 Filhol 48 und 5,43 bei 4° Schröder 59.
$PbO, NO_5$ regulär = 4,51 bei 4° Schröder 59 und 4,40 Karsten 4,47 bei 4° Joule und Playfair 48 und 4,58 Filhol 48.
$AgO, NO_5$ rhombisch = 4,34 Mittel aus 4,33 bei 4° Schröder 59 und 4,36 Karsten.

2) $AgO, ClO_5$ = 43,1 (sp. G. = 4,43 bei 4° Schröder 59).

Wird in dem Gliede $PbO, SO_3$ das Atom S ersetzt durch die schwereren Atome Se oder Mo oder Cr, welche mit dem Atome S je eine Linie erster oder zweiter oder dritter Richtung bilden, so wird [1]),

| $PbO, SeO_3$ | $PbO, MoO_3$ | $PbO, CrO_3$ |
|---|---|---|
| 27,5 | 27,0 | 26,4 |

wie es auch schon (S. 288) bei den Gliedern $KO, SO_3$ und $BaO, SO_3$ beobachtet wurde, das Volum gröfser.

Wird in dem Gliede $PbO, MoO_3$ das Atom Mo durch das schwerere Atom W ersetzt, so wird das Volum (27,8) auch wieder gröfser. [2])

Den beiden Gliedern $PbO, WO_3$ und $PbO, SO_3$ entsprechend ist auch Volum $CaO, WO_3$ (23,8) gröfser als Volum $CaO, SO_3$. [3])

Wird in den vorstehenden Verbindungen O durch Fl ersetzt, so werden, wie in Fig. 1 ersichtlich ist, die einzelnen Punkte [4])

$Fl, SiFl_2$

| | | |
|---|---|---|
| Li | Na 34,3 | K 41,3 |
| | | |
| Ca | Sr | Ba 32,7 |

ziemlich gleichmäfsig von der Abscissenaxe entfernt.

1) $PbO, SeO_3 = 6{,}37$ bei 22° Schafarik 63.
$PbO, MoO_3$ tetragonal = 6,79 Mittel aus 6,76 Mohs 6,81 Manross 52.
$PbO, CrO_3$ monoclinoëdrisch = 6,11 Mittel aus 6,1 Gmelin 6,12 Manross 52.

2) $PbO, WO_3$ tetragonal = 8,18 Mittel aus 8,12 Kerndt (Schröder 59) und 8,24 Manross 52.

3) $CaO, WO_3$ tetragonal = 6,05 Carrière 6,03 Rammelsberg (Schröder 59) 6,04 Karsten 6,07 Choubine (Schröder 59) und 6,08 Manross 52.

4) $NaFl, SiFl_2 = 2{,}75$ bei 17°,5 Stolba 63.
$KFl, SiFl_2 = 2{,}67$ bei 17°,5 Stolba 63.
$BaFl, SiFl_2 = 4{,}28$ bei 21° Stolba 65.

Das vorstehende, der gewöhnlichen Temperatur entsprechende Verhältnifs der Volumina wird durch Aenderungen der Temperatur in verschiedener Weise geändert. Bei steigender Temperatur nähern sich die Volumina [1])

$$SrO, SO_3 \text{ und } BaO, SO_3$$

einander, wohingegen die Volumina

$$KO, CrO_3 \text{ und } KO, SO_3$$

sich voneinander entfernen. Während in den beiden vorstehenden Fällen bei noch bedeutendem Abstande von der obern Gränze des festen Zustandes einem nur geringen Unterschiede des Volums

$(Sr - Ba)O, SO_3 = -2{,}8$ und $KO, (Cr - S)O_3 = 3{,}0$

auch eine nur geringe Aenderung dieses Unterschiedes

0,0002 und 0,0005

entspricht, wird dagegen der in der Nähe der obern Gränze des festen Zustandes schon so bedeutende (— 10,5) Unterschied der Volumina

$$NaO, NO_5 \text{ und } KO, NO_5$$

bei steigender Temperatur auch noch bedeutend (— 0,0060) vergröfsert.

Bei correspondirenden Temperaturen und zwar an der obern Gränze des festen Zustandes sind die Volumina, berechnet aus den vorstehenden Zahlen und den früher (Bd. 133 S. 502) angeführten Temperaturen der Schmelzpunkte, die folgenden:

| Na | K | $O, NO_5$ |
|---|---|---|
| 39,1 | 51,2. | |

Obgleich diese beiden Werthe das Verhältnifs der Volumina nur annähernd ausdrücken, so können dieselben doch wenigstens den grofsen Unterschied der Volumina andeuten, welche bei steigender Temperatur die einzelnen Punkte

1) Kubische Ausdehnung von $0° - 100°$

$SrO, SO_3 = 0{,}0057$ Mittel aus 0,0053 Pfaff 59 und 0,0061 Kopp 51.
$BaO, SO_3 = 0{,}0055$ » » 0,0052 » » » 0,0058 » »
$KO, CrO_3 = 0{,}0112$ und $KO, SO_3 = 0{,}0107$ Joule u. Playfair 48.
$NaO, NO_5 = 0{,}0128$ und $KO, NO_5 = 0{,}0188$ » » » »

einer Linie erreichen, ehe sie in den flüssigen Zustand übergehen.

Aus den vorstehenden und den früher (Bd. 130, S. 77) angeführten Zahlen berechnet sich die Modification des mittlern Volums, welche die Entstehung der Verbindungen zweiter Ordnung aus den Verbindungen erster Ordnung begleitet, wie folgt:

Linien erster Richtung.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Li | Na | K | O, $CO_2$ |
| | + 0,99808 | + 0,99726 | |
| Mg | Zn | Cd | O, $CO_2$ |
| + 0,99876 | + 0,99872 | + 0,99827 | |
| Ca | Sr | Ba | O, $CO_2$ |
| + 0,99846 | + 0,99817 | + 0,99794 | |
| Li | Na | K | O, $SO_3$ |
| | + 0,15 | + 0,14 | |
| Mg | Zn | Cd | O, $SO_3$ |
| + 0,13 | + 0,15 | | |
| Ca | Sr | Ba | O, $SO_3$ |
| + 0,22 | + 0,27 | + 0,25 | |
| Li | Na | K | O, $JO_5$ |
| | + 0,08 | + 0,06 | |

Linien zweiter Richtung.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Li | Mg | Ca | O, $SiO_2$ |
| | + 0,05 | 0,00 | |
| Li | Mg | Ca | O, $TiO_2$ |
| | — 0,03 | + 0,06 | |
| K | Cd | Ba | O, $CrO_3$ |
| 0,00 | | + 0,06 | |
| K | Cd | Ba | Fl, $SiFl_2$ |
| + 0,99632 | | + 0,99709 | |

Die vorstehenden Modificationen sind in vorerwähnter Weise gröfstentheils in den Fig. 4 und 5 Taf. IV graphisch dargestellt.

Durch die schon oben (S. 286) erwähnte Aehnlichkeit der frühern (Bd. 130, Taf. III) Fig. 1 und der vorliegenden Fig. 1 bedingt, ist Fig. 4 in allen Punkten annähernd das umgekehrte Spiegelbild der Fig. 1, wohingegen durch die auch schon oben (S. 287) erwähnte Verschiedenheit der Fig. 1 und 2 bedingt, Fig. 5 erst bei den Punkten K Cd Ba annähernd das umgekehrte Spiegelbild der Figur 2 werden kann.[1])

Den beiden Linien

Li Na K O, $CO_2$
Li Na K O, $SO_3$

entsprechend wird auch in der Linie

Na K O, $JO_3$

bei steigendem Atomgewichte das Volum gröfser und die Modification des mittlern Volums kleiner.

Die Verbindungen der beiden Atome

Pb und Ag

mit den Atomencomplexen O, $CO_2$ oder O, $SO_3$ zeigen, mit den entsprechenden Verbindungen der Linie

Li Na K · · Rb · · Cs · · · Tl

verglichen, hinsichtlich der Modification des mittleren Volums Verhältnisse, welche von denen des Volums (S. 291) nur in einem Punkte abweichen. Dem Volum entsprechend liegt die Modification

Pb (+ 0,99816) zwischen Li und Na (O, $CO_2$)
Ag (+ 0,99795) » Na und K »
Pb (+ 0,26) vor Li (O, $SO_3$)

und nur bei Ag O, $SO_3$ (+ 0,17) hat die Modification eine etwas andere Lage als das Volum.

Wird in dem Gliede Pb O, $SO_3$ das Atom S ersetzt durch die schwereren Atome Mo oder Cr, welche mit dem

1) Obgleich die Lage des Punktes Cd in den Figuren 2 und 5 noch nicht bestimmt ist, so wird dieselbe durch die Curve Mg Zn doch schon angedeutet und ist demgemäfs die Curve K Cd Ba auch gezeichnet.

Atome S je eine Linie zweiter oder dritter Richtung bilden, so wird,

| $PbO, MoO_3$ | $PbO, CrO_3$ |
|---|---|
| + 0,05 | + 0,12 |

wie es auch schon (S. 294) bei den Gliedern $KO, SO_3$ und $BaO, SO_3$ beobachtet wurde, die Modification kleiner.

Wird in dem Gliede $PbO, MoO_3$ das Atom Mo durch das schwerere Atom W ersetzt, so wird die Modification (+ 0,01) auch wieder kleiner. [1])

Den beiden Gliedern $PbO, WO_3$ und $PbO, SO_3$ entsprechend ist auch Modification $CaO, WO_3$ (+ 0,13) kleiner als Modification $CaO, SO_3$.

In den vorstehenden Fällen entspricht auch wieder dem gröfsern Volum (S. 295) die kleinere Modification.

Wenn angenommen wird, dafs jedes Atom einer Linie des Körpernetzes aus den halbirten nebenliegenden Atomen zusammengesetzt ist, so berechnet sich die Modification des mittleren Volums aus den vorliegenden Werthen für einzelne Punkte dieser Linien wie folgt:

Linien erster Richtung. [2])

| Mg | Zn | Cd | $O, CO_2$ |
|---|---|---|---|
| + 0,20 | + 0,32 | + 0,28 | |
| Mg | Zn | Cd | $O, SO_3$ |
| + 0,05 | + 0,06 | | |

1) Wenn Volum $WO_3 = 16{,}1$ angenommen wird (S. 290 Anmerk.) Alsdann wird wie bei Cr und S (S. 288) so auch bei

| W | und | Mo |
|---|---|---|
| 5,4 (17,2 Zettnow 67) | | 5,6 (Bd. 122, S. 246) |

die dem gröfsern Gewichte entsprechende Abnahme des Volums durch die Verbindung mit $O_3$

| $WO_3$ | $MoO_3$ |
|---|---|
| 16,1 | 16,4 (Bd. 130, S. 78) |

auf 0,5 reducirt (bezogen auf die mittlere Masse) und durch die weitere Verbindung mit PbO in eine Zunahme des Volums umgeändert.

2) Jenachdem die halbirten nebenliegenden Atome eine Linie erster oder zweiter Richtung bilden, sind die resultirenden Atome einfach oder zweifach unterstrichen.

| Na | K | O, $\underline{Br}$ $O_5$ |
|---|---|---|
| + 0,01 | + 0,04 | |

Linien zweiter Richtung.

| $\underline{Na}$ | $\underline{Zn}$ | $\underline{Sr}$ | O, $CO_2$ |
|---|---|---|---|
| + 0,11 | + 0,14 | — 0,02 | |
| $\underline{Na}$ | $\underline{Zn}$ | $\underline{Sr}$ | O, $SO_3$ |
| + 0,07 | | + 0,05 | |
| $\underline{Na}$ | $\underline{Zn}$ | $\underline{Sr}$ | O, $NO_5$ |
| + 0,02 | | + 0,06 | |

Die vorstehenden Modificationen sind in vorerwähnter Weise gröfstentheils in den Fig. 7 und 8 und 6 Tafel IV graphisch dargestellt.

Werden die Figuren 7 und 8 mit den Figuren 4 und 5 verglichen, so zeigen dieselben einige bemerkenswerthe Aehnlichkeiten. In den Figuren 4 und 7 liegt die Curve erster Richtung

Mg Zn Cd

über der Curve zweiter Richtung

Na Zn Sr

und erreicht die letztere Curve in beiden Figuren bei Zn ein Maximum. In den Figuren 4 und 5 liegt der Punkt Na unter, in den Figuren 7 und 8 über dem Punkte Sr.[1]) Ob die Curve zweiter Richtung

Na Zn Sr

in Fig. 8 bei Zn auch ein Minimum erreicht, wie in Fig. 5, bleibt noch unentschieden.

Den frühern (Bd. 122, S. 247 und Bd. 130, S. 91) und vorstehenden Zahlen zufolge nähert sich die so bedeutende Modification der Linie

| $\underline{\underline{Mg}}$ | $\underline{\underline{Zn}}$ | $\underline{\underline{Cd}}$ | |
|---|---|---|---|
| + 0,44 | + 0,78 | | |
| | + 0,35 | + 0,50 | O |
| + 0,20 | + 0,32 | + 0,28 | O, $CO_2$ |
| + 0,05 | + 0,06 | | O, $SO_3$ |

1) d. h. der Abscissenaxe mehr oder weniger genähert.

in allen ihren Punkten dem Werthe O um so mehr, je mehr die Masse, auf welche dieselbe sich vertheilt, zunimmt, wohingegen die weit geringere Modification der Linie

| Na | Zn | Sr | |
|---|---|---|---|
| + 0,17 | + 0,31 | | |
| | — 0,07 | + 0,02 | O |
| + 0,11 | + 0,14 | — 0,02 | O, $CO_2$ |
| + 0,07 | | + 0,05 | O, $SO_3$ |
| + 0,02 | | + 0,06 | O, $NO_5$ |

in dem Punkte Na dem Werthe O sich nicht blofs nähert, sondern in den Punkten Zn und Sr diesen Werth auch überschreitet. Die negativen Werthe erreichen indefs keine bedeutende Gröfse und werden wieder positiv, wenn die Masse, auf welche die Modification sich vertheilt, noch mehr zunimmt.

## VII. *Einige Bemerkungen zur »Temperatur« in unserem Tonsysteme;*

*von Dr. Joseph Derffel,*

vormals Privat-Docent der höheren Mathematik und Physik an der polytechnischen Schule zu Wien.

Bekanntlich hat die Nothwendigkeit der sogenannten »Temperatur« in der Musik, namentlich mit Bezug auf das Clavier, Veranlassung zu den vielfältigsten Irrthümern, ja zur Entstehung der absonderlichsten phantastischen und mystischen Hirngespinnste gegeben. Dem Dilettanten in der Wissenschaft namentlich mochte es scheinen, als wäre die Natur rücksichtlich der Intervall-Verhältnisse, speciell in Bezug auf das Ineinandergreifen der verschiedenen Intervall-Serien von ihrem überall in die Augen fallenden Principe hehrer Einfachheit abgewichen. »Warum fällt dann die 12te Quinte nicht ganz genau mit der 7ten Octave des Grundtons zu-

sammen, so dafs man nicht nothwendig hätte die Quinten absichtlich zu verfälschen, um einen in sich zurückkehrenden Ton-Cyclus zu gewinnen?« usw.

Um nun diese und ähnliche Fragen, selbst für Anfänger in der mathematischen Physik, gründlich und ein für alle Male zu erledigen und zu »quiescíren,« bringen wir im Folgenden eine elementare Darlegung, die unseres Wissens in solcher Einfachheit noch nirgends geboten wurde. In der That: da die 12te Quinte mit der 7ten Octave des Grundtons nicht genau zusammenfallen will, nun so denken wir uns, dafs etwa irgend eine spätere, etwa die $q$te, Quinte mit einer, etwa der $p$ten Octave des Grundtons genau zusammenfallen könne.

Die Schwingungszahl des Grundtons $= 1$ annehmend, entspräche der $q$ten Quinte, nach aufwärts fortschreitend, der Schwingungszahl $\left(\frac{3}{2}\right)^q$, und in ähnlicher Weise der $p$ten Octave die Schwingungszahl $2^p$. Wir hätten also die Gleichung:

$$2^p = \left(\frac{3}{2}\right)^q.$$

Hieraus folgt:

$$p \,.\, \log 2 = q \,.\, \log \frac{3}{2},$$

und:

$$\frac{p}{q} = \frac{\log 1{,}5}{\log 2} = \frac{0{,}1760912592\ldots\ldots}{0{,}3010299956\ldots\ldots}.$$

Zähler und Nenner dieses Bruches sind, sowohl an und für sich als auch unter einander, incommensurabel, und hieraus folgt schon einmal die *absolute Unmöglichkeit des ganz genauen Zusammenfallens* irgend einer noch so späten Quinte mit einer Octave desselben Grundtons. Wohl aber kann obiger Quotient in einen gemeinen, unendlichen Kettenbruch verwandelt werden, nämlich in den Folgenden;

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{1} + \frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \ldots$$

den man beliebig weit fortsetzen mag, und der auf bekannte Weise nachstehende Näherungsbrüche liefert, nämlich:

$$(\alpha) \quad . \quad \frac{p}{q} \text{ approxim.} = 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{5}, \frac{7}{12}, \frac{24}{41}, \ldots\ldots\ldots$$

Die Quotienten dieser Reihe nähern sich, den bekannten Eigenschaften gemeiner Kettenbrüche gemäfs, immer mehr und mehr dem wahren Werthe von $\frac{p}{q}$, und zwar sind, vom ersten Gliede der Reihe ($\alpha$) angefangen, der 1te, 3te, 5te, ... allgemein jeder Werth mit ungeradem Stellenzeiger, im Vergleiche zum wahren $\frac{p}{q}$ zu *grofs*, d. h. es ist:

$$(\beta) \quad . \quad . \quad . \quad \frac{1}{1} > \frac{3}{5} > \frac{24}{41} > \ldots\ldots\ldots > \frac{p}{q};$$

und auf ähnliche Weise sind die, geraden Stellenzeigern der Reihe ($\alpha$) entsprechenden, Quotienten:

$$(\gamma) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{1}{2} < \frac{7}{12} < \ldots\ldots\ldots < \frac{p}{q}.$$

In den Brüchen obiger Reihen bedeuten jedesmal die *Nenner* die Anzahl von *Quinten*, ebenso die *Zähler* die Anzahl von *Octaven*, die man übereinanderthürmen mufs, um zu jenen zwei Tönen zu gelangen, deren Distanz in Betrachtung zu ziehen ist und welche Distanz sich, dem oben Gesagten zufolge, für je spätere und spätere Glieder jener Reihen, immer kleiner und kleiner erweisen soll.

Diefs festhaltend werden wir, bei näherer Prüfung, unmittelbar wahrnehmen, dafs die successiven Glieder obiger Reihen die allgemein bekannten Verhältnisse unseres Tonsystems auf das Treffendste repräsentiren. In der That:

Gehen wir beispielsweise vom tiefsten Tone unserer Claviere, vom »tiefen« $\underline{\underline{A}}$ aus. Dem ersten Näherungsbruche $\frac{1}{1}$ der Reihe ($\beta$) entsprechend, erhalten wir die erste Octave, das Contra-$\underline{A}$, welches noch um eine ganze Quarte über die erste Quinte, das Contra-$\underline{E}$ hinausreichte. Der Werth $\frac{1}{1}$ ist also viel zu grofs. Betrachten wir jetzt den ersten Werth $\frac{1}{2}$ der Reihe ($\gamma$). Der Zähler führt uns zu derselben ersten

Octave $\underline{A}$, der Nenner dagegen zur zweiten Quinte, dem Contra-$\underline{H}$, die ihrerseits nun über jenes $A$ hinausreicht. Der Nenner 2 ist also zu grofs für den Zähler 1, also der ganze Werth $\frac{1}{2}$ zu *klein*. Das Fehler-Intervall, so zu sagen, $\underline{A}$-$\underline{H}$ ist aber dennoch bereits bedeutend kleiner als obige Quarte $\underline{E}$-$\underline{A}$ des erst betrachteten Näherungsbruches $\frac{1}{1}$.

Das zweite Glied der Reihe ($\beta$) bietet uns den Werth $\frac{3}{5}$. Ihn entsprechend kommen wir, stets von demselben $\underline{\underline{A}}$ ausgehend, dem Nenner zufolge, durch *fünf* übereinander gethürmte Quinten $\underline{\underline{A}}$ — $\underline{E}$ — $\underline{H}$ — *Fis* — *cis* — *gis* zum letzteren Tone, dem »kleinen« *gis*, das nur noch um einen »Halbton« tiefer liegt als die dem Zähler correspondirende 3te Octave: das »kleine« *a*. Demgemäfs ist also der Nenner 5 zu klein für den Zähler 3, also den Werth $\frac{3}{5}$ *zu grofs*. — Das 2te Glied $\frac{7}{12}$ der Reihe ($\gamma$) ist die Basis unseres bekannten Tonsystems. Die 12te Quinte von $\underline{\underline{A}}$ führt uns zu einem Tone *gisis* in der 4-gestrichenen Octave, der gegen das 4-gestrichene *a* ein klein wenig zu *hoch* ist. Der Werth $\frac{7}{12}$ ist also wirklich etwas zu klein und unsere »temperirte« Quinte im Vergleiche zur reinen, gleichfalls ein wenig zu klein; usw. usw.

Die vorgehenden Betrachtungen werden, so einfach sie sind, hoffentlich den in Rede stehenden Gegenstand definitiv erledigen und naive Gemüther darüber beruhigen, dafs der Natur auch noch an dieser Stelle keine schlecht angefertigte Naht nachgewiesen werden kann. *Alma mater* nimmt eben so wenig Rücksicht darauf, dafs es uns bequemer wäre, wenn der Bruch $\frac{7}{12}$ den Werth des obigen $\frac{p}{q}$ ganz genau darstellte, als sie sich darum kümmert, dafs es uns besser gefiele, wenn der Werth $\frac{22}{7}$ des Archimedes haarscharf den Werth von $\pi$ repräsentirte. Die Physiker

freilich, *à la* Pater P. Singer in Salzburg, werden es vielleicht beklagen, dafs eine kleine Nebelwolke, die constant auf einem gewissen Terrain zu lagern schien und von der sich vielleicht doch noch am Ende hätte beweisen lassen, dafs sie direct vom Himmel stamme, ganz einfach und für immer dadurch entfernt und zertheilt wurde, dafs jenes kleine Stückchen Terrain, das dennoch etwas morastig war, nunmehr wissenschaftlich drainirt und »trockengelegt« worden ist.

## VIII. *Ueber die Diathermansie des Sylvins; von G. Magnus.*

Bekanntlich ist das Steinsalz dadurch ausgezeichnet, dafs es die Wärme besser als irgend ein anderer Körper durchläfst. Melloni, der diefs zuerst beobachtete, giebt an, dafs eine ganz klare Steinsalzplatte, von 2,6$^{mm}$ Dicke, von der auf sie fallenden Wärme 92,3 Proc. durchliefs. Ein anderes nicht minder ausgezeichnetes Verhalten dieser Substanz besteht darin, dafs sie von der Wärme, die von den verschiedensten Quellen, sey es von einer Flamme, oder von einem Gefäfs mit kochendem Wasser kommt, stets denselben Antheil hindurchläfst, während alle übrigen Substanzen hierin sehr grofse Verschiedenheiten zeigen; so läfst z. B. das Glas, nach Melloni's Angabe, von der Wärme einer Lampe 39 Proc., dagegen von der des kochenden Wassers gar nichts mehr hindurch.[1]) Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens des Steinsalzes ist um so räthselhafter als man bis jetzt keine zweite Substanz kennt, die sich ebenso verhält.

Am ähnlichsten in der Zusammensetzung mit ihm ist das Chlorkalium, doch hat man bisher keine geeigneten Stücke zur Untersuchung desselben gehabt. Vor mehreren Jahren war zu Stafsfurt reines Chlorkalium vorgekommen, das man

1) *Thermotrose p.* 164.

mit dem Namen Sylvin belegt hat, allein dasselbe war für diese Untersuchung nicht klar genug. Ganz vor Kurzem sind indefs Krystalle von dieser Substanz angetroffen worden, von denen einige sehr klar und durchsichtig sind. Ich verdanke der Güte des Hrn. Ober-Berghauptmanns Krug von Nidda ein Paar derselben von solchen Dimensionen, dafs eine Prüfung ihres Vermögens die Wärme durchzulassen möglich war.

Um die schönen Krystalle nicht zu zerstören, wurden an einem derselben zwei gegenüberliegende Würfelflächen, deren eine ein wenig gekrümmt war, eben geschliffen und polirt, und dadurch eine Platte erhalten von 26 Millimeter Dicke. Dieselbe wurde mit ein Paar Platten aus Steinsalz verglichen, die zu dem Ende von ganz gleicher Dicke geschliffen wurden. Die eine aus weifsem durchsichtigem Steinsalz von Stafsfurt, die andere von einem andern Fundort. Die Sylvinplatte war zwar sehr klar und durchsichtig, allein sie hatte einen schwachen Stich ins Röthliche [1]). Sie liefs von der Wärme eines Gefäfses mit kochendem Wasser 76 Proc. durch, von der einer Locatelli'schen Lampe etwas weniger 71,8 Proc., vielleicht weil sie inzwischen einige Tage an der Luft gelegen hatte.

Die Platte von ganz klarem Steinsalz von Stafsfurt, ebenfalls 26 Mllm. dick, liefs von der Wärmequelle von 100° C. 72,2 Proc., von Locatelli's Lampe 79,5 durch.

Die Platte von dem ganz wasserhellen Steinsalz, die auch 26 Mllm. dick war, liefs ebensoviel durch wie Melloni für seine Platte angiebt, die nur ein Zehntel der Dicke 2,6 Mllm. hatte. Es gingen nämlich von der Wärme von 100° C. 92,6 Proc. und von der der Lampe 92,5 Proc. hindurch.

Der Sylvin verhält sich hiernach ganz ebenso wie das Steinsalz für die strahlende Wärme und zwar besitzt er genau dieselbe Diathermansie wie das von demselben Fundort, nämlich von Stafsfurt.

1) In neuster Zeit sind Krystalle dieser Substanz in Stafsfurt vorgekommen, die ganz roth wie Carnalit sind und Eisenglanz enthalten.

Melloni hat noch ein Steinsalz untersucht, das er mit (*louche*) bezeichnet. Diefs liefs nur 62 Proc. durch. Das Stafsfurter Steinsalz sowohl als der Sylvin stehen daher in ihrer Diathermansie zwischen den beiden von Melloni untersuchten Steinsalzsorten; doch hatten diese nur 2,6$^{mm}$ Dicke, während die hier angewandten Platten zehn Mal dicker waren. Steinsalz, das, wie das oben erwähnte, bei einer Dicke von 26$^{mm}$ noch 92,6 Proc. durchläfst, kommt nicht an vielen Stellen vor. Aber auch die andere Eigenschaft, die Wärme der verschiedensten Quellen in gleichem Maafse durchzulassen, besitzt der Sylvin in demselben Maafse wie das Steinsalz. Man kennt daher jetzt zwei Körper, welche die Wärmestrahlen in hervorragender Weise durchlassen.

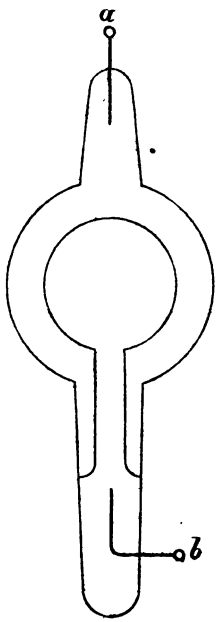
## IX. *Ueber einen noch wenig untersuchten Fall von Elektricitätsleitung des Glases;* *von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsbericht d. Akademie, April 1868.)

Dafs nicht jedes Glas ein guter Isolator der Elektricität ist, ist eine Erfahrung fast so alt wie die Erfindung der Leydener Flasche, denn schon Musschenbroek hatte 1746 erkannt, dafs gewisse Gläser zur Construction dieser Flasche untauglich sind. Ebenso ist seit 1774 durch Cavendish bekannt, dafs selbst gut isolirendes Glas bei Erhitzung leitend wird. Diese beiden, das Isolationsvermögen des Glases bedingenden Unstände, die chemische Constitution und die Temperatur, sind neuerdings von Buff[1]) und Beetz[2]) gründlich untersucht worden, und es möchte den Arbeiten dieser beiden Physiker schwerlich etwas von Bedeutung hinzuzusetzen seyn. Dagegen ist ein dritter Fall, in welchem

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 90, S. 257.
2) Ann. d. Phys. und Chem. Bd. 92, S. 452.

das Glas aufhört, der Elektricität den Durchgang zu verweigern, obwohl auch nicht unbekannt, doch noch nicht so in Betracht gezogen, als er es zu werden verdient: ich meine *grofse Dünnheit* desselben.




Auf diesen Fall wurde ich aufmerksam, als ich Gelegenheit bekam, eine evacuirte Röhre zu untersuchen, welche die aus nebenstehender Figur ersichtliche Einrichtung besitzt. Innerhalb einer gröfseren Kugel befindet sich eine kleinere von dünnem Glase, die mit ihrem Halse an einen der beiden Hälse der gröfseren angeschmelzt ist, so dafs sie für den elektrischen Strom, der durch die Drähte *a* und *b* hineingeleitet wird, eine dicht schliefsende Scheidewand bildet. Beide Kugeln sind evacuirt und mit einem stark verdünnten Gase gefüllt.

Bei der ersten Röhre dieser Art, welche mir in die Hände fiel, enthielt die äufsere Kugel Schwefelkohlenstoffdampf, und die innere, welche aus Uranglas geblasen war, Wasserstoffgas. Sie zeigte, bei Verknüpfung mit dem Inductorium, in der äufseren Kugel eine eigenthümliche, schöne Lichtschichtung, bestehend gleichsam aus Meridian- und Parallelkreisen, und eben dieser Umstand veranlafste mich, sie von dem Glaskünstler Hrn. E. G. Greiner zu erstehen.

Eine nähere Untersuchung zeigte mir alsbald, dafs nur der Oeffnungsstrom des Inductoriums eine sichtbare Wirkung hervorbrachte, und dafs dabei das blaue Licht immer nur an dem unteren Draht erschien, gleichviel mit welchem Pol derselbe verbunden seyn mochte. Daraus ging unzweifelhaft hervor, dafs der Inductionsstrom die Scheidewand nicht durchdrang, sondern nachdem er in die Röhre eingetreten

war, wieder zurücklief. Freilich hätte dabei auch der obere Draht *a* mit blauem Licht erglänzen müssen, allein dafs es nicht geschah, hatte offenbar seinen Grund nur in einer Eigenthümlichkeit des Schwefelkohlenstoffdampfs.

Die Undurchdringlichkeit der Scheidewand für den Inductionsstrom (der übrigens der meines mittleren Inductoriums, angeregt durch zwei kleine Grove'sche Becher, war) bestätigte sich, als hinter der Kugelröhre (wie ich kurzweg die betrachtete Röhre nennen will) eine evacuirte Röhre von einfacher Construction eingeschaltet ward. In dieser erschien bei jedem Oeffnungsstrom das negative blaue Licht beständig an beiden Enden. Ebenso hatte sowohl der Schliefsungs- als der Oeffnungsstrom keine Wirkung auf das Galvanometer, sobald die Kugelröhre eingeschaltet war.

Nach diesen Erfahrungen überraschte es mich nicht wenig, als ich fand, dafs sich beim Influenzstrom die Erscheinungen gerade umgekehrt gestalteten. Sowohl beim continuirlichen, als beim discontinuirlichen Strom erschien das blaue negative Licht am Drahte *b* der Kugelröhre nur alsdann, wann derselbe mit dem negativen Pol der Maschine verbunden war. Und wenn hinter der Kugelröhre noch eine einfache Röhre eingeschaltet ward, trat das negative blaue Licht auch nur stets an dem einen Ende auf, an diesem oder an jenem Ende, je nach der Verbindung mit den Polen. Die Lichterscheinung in dieser Röhre änderte ihren Charakter auch nicht im aller Mindesten, wenn die Kugelröhre durch einen dicken Metallbügel rasch hinter einander aus- und eingeschaltet ward.

Ebenso hatten die Funken in freier Luft denselben Charakter, der Strom mochte vorher die Kugelröhre durchlaufen haben oder nicht. In Uebereinstimmung damit wurde auf Jodkaliumpapier, das in die Funkenstrecke eingeschoben war, das Jod immer nur auf Seite des positiven Pols ausgeschieden; und ein hinter der Kugelröhre eingeschaltetes Galvanometer erwies eine deutliche Ablenkung der Magnetnadel, in gleichem Sinne wie ohne diese Röhre.

Alle diese Erscheinungen lieferten demnach übereinstim-

mend den klaren Beweis, dafs der Strom in diesem Falle kein hin- und herlaufender gewesen war [1]), sondern dafs er einfach die dünne Glaswand durchdrungen hatte. *Der Influenzstrom unterscheidet sich also in dieser Beziehung wesentlich vom Inductionsstrom*, wenigstens wenn letzterer keine gröfsere Intensität besitzt, als der von mir angewandte.

Bei der benutzten Kugelröhre bestand, wie schon gesagt, die innere Kugel aus Uranglas. Da dieses möglicherweise einen besonderen Grad von Leitungsfähigkeit besitzen konnte, so liefs ich jetzt zwei andere Kugelröhren anfertigen mit inneren Kugeln aus weifsem Glase. Ich verschaffte mir auch von demselben Glase, aus welchem diese inneren Kugeln geblasen worden, eine Röhre von anderthalb Fufs Länge, 7 Mllm. äufserem Durchmesser und gut 1 Mllm. Wanddicke, liefs sie an einem Ende zuschmelzen, und bildete nun eine Leydener Flasche daraus, indem ich sie äufserlich mit Stanniol belegte und mit Brunnenwasser füllte, in welches ein Kupferdraht gesteckt ward. Diese kleine Flasche nahm eine wohl ausgeprägte Ladung an, gab Funken von fast einen halben Zoll. Das Glas der inneren Kugeln war also im gewöhnlichen Sinne nicht leitend. Dennoch verhielten sich die mit ihm gebildeten Kugelröhren ganz ebenso wie die zuerst untersuchte.

Der Influenzstrom durchdrang nicht blofs eine dieser Kugelröhren, sondern alle drei, wenn sie hintereinander gestellt wurden. Wahrscheinlich würde er noch durch eine gröfsere Anzahl von ihnen gegangen seyn, ungeachtet er in jeder derselben eine Schwächung erleidet. Wie grofs diese Anzahl seyn könne, und ob, wenn der Strom durch $n$ Schei-

1) Wäre der Strom ein hin- und herlaufender gewesen, so hätte sich dieses auch durch die Licht-Erscheinungen an der rotirenden Scheibe der Influenzmaschine offenbaren müssen, aber diese blieben unverändert während der ganzen Dauer der obigen Versuche. Aufserdem könnten die Alternanzen des Stroms, wenn sie wirklich stattfänden, nur in einem relativ langsamen Tempo erfolgen, wie es z. B. der Fall ist, wenn zwischen die Pole der Maschine eine Leydener Flasche eingeschaltet wird, die so beschaffen ist, dafs weder eine Entladung über den Rand, noch eine Durchbohrung derselben eintreten kann.

dewände von einfacher Dicke geht, er auch im Stande sey, eine einzige Scheidewand von *n*facher Dicke zu durchdringen, mufs einer künftigen Untersuchung zu beantworten überlassen bleiben.

Die von einer solchen Kugelröhre hervorgebrachte Schwächung des Influenzstroms entspringt nicht aus einem passiven Widerstand. Diefs geht zunächst daraus hervor, dafs sich eine Drahtmasse oder eine nasse Schnur nicht ersetzen läfst durch eine solche Röhre, um Lichtschichtungen in anderen Röhren hervorzubringen. Dagegen ist sie wirksam in Fällen, wo ein langer Draht oder eine Schnur keine Wirkung thut. In meiner letzten Abhandlung (Monatsbericht, December 1867, S. 808) habe ich gezeigt, dafs wenn man versucht, den Influenzstrom zwischen zwei verkehrt neben einander gelegten Holz'schen Röhren zu verzweigen, er immer nur durch diejenige geht, in welcher die Trichterspitzen dem positiven Pole zugewandt sind, und dafs kein auch noch so grofser passiver Widerstand eines Drahts oder einer Schnur im Stande ist, diesen leichteren Durchgang durch die positiv gelagerte Röhre aufzuheben. So wie man aber in den Zweig, welcher diese Röhre enthält, eine Kugelröhre einschaltet, bekommt die andere, oder negativ gelagerte Röhre sogleich das Uebergewicht.

Der Widerstand, welchen eine Kugelröhre dem Influenzstrom entgegensetzt, kann also nur elektromotorischer Natur seyn, daraus entspringend, dafs die beiden Elektricitäten, bevor sie durch die Glaswand dringen, sich auf derselben anhäufen, und dadurch eine Rückwirkung ausüben, ähnlich der, welche bei der galvanischen Polarisation stattfindet.

Bestätigt wird diese Ansicht, wenn man eine Kugelröhre durch Drähte mit den Elektroden verknüpft und darauf die letzteren bis auf etwa eine Linie zusammenschiebt. Dann sieht man helle Funken zwischen ihnen überspringen, zum augenfälligen Beweise, dafs die dünne Glaswand wirklich eine schwache Ladung anzunehmen fähig. Die Schlagweite dieser Entladungsfunken war bei meinen drei Röhren ungleich, bei der Kugel aus Uranglas am kleinsten, kaum eine

halbe Linie betragend, bei den Kugeln aus weifsem Glase gröfser, und zwar bei der einen gröfser als bei der andern, die vermuthlich eine geringere Wanddicke besafs.

Zieht man die Elektroden weiter auseinander, z. B. bis auf einige Zoll, so hat man natürlich keine Entladungen mehr, sondern aufser der Ladung oder Anhäufung der Elektricitäten an der dünnen Glaswand blofs einen einfachen Durchgang derselben durch diese. Macht man aber eine Nebenschliefsung, in welche man eine evacuirte Röhre einschaltet, so entladet sich die Kugelröhre durch letztere, falls diese von geeigneter Beschaffenheit ist. Die Nebenröhre mufs nämlich weder einen zu kleinen, noch zu grofsen Widerstand darbieten. Ist er zu klein, so geht der Strom blofs durch die Nebenröhre; ist er zu grofs, so erfolgt der Durchgang blofs durch die Kugelröhre. Bei rechter Beschaffenheit der Nebenröhre aber bekommt man in dieser sehr gute Entladungsströme, selbst mit schöner Schichtung des Lichts, wobei auch der mit der positiven Elektrode verbundene Draht der Kugelröhre blau erglänzt.

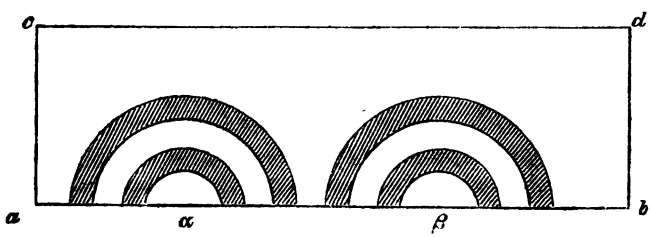
Nach allen diesen Thatsachen kann füglich an dem Durchgange der (Influenz-) Elektricität durch dünne Glaswände nicht mehr gezweifelt werden [1]). Diese Elektricität verhält sich also einigermaafsen analog dem Licht, welches auch bei hinreichender Intensität selbst die opaksten Körper durchdringt, sobald dieselben den erforderlichen Grad von Dünnheit besitzen. In anderer Gestalt ist diese relative Leitungsfähigkeit des Glases auch schon durch ältere Beobach-

1) Es ist mir der Einwurf gemacht worden, die dünnen Kugeln meiner Röhren möchten wohl mikroskopische Löcher enthalten, durch welche der Strom seinen Weg einschlug. Man braucht indefs nur einmal eine solche durchlochte Kugel gesehen zu haben (und wirklich sind mir deren zwei vorgekommen), um sie sogleich von fehlerfreien zu unterscheiden. Dergleichen mikroskopische Oeffnungen machen sich nämlich beim Durchgang des Stromes sogleich als hell leuchtende Pünktchen sehr sichtbar. Bei meinen Kugeln, die ja überdiefs eine schwache Ladung annahmen und den Influenzstrom nicht durchliefsen, war von solchen Lichtpunkten nichts wahrzunehmen.

tungen wohl festgestellt. Wilcke [1]) liefs aus grünem schwedischen Glase Kugeln von 6 bis 8 Zoll Durchmesser und einer Wanddicke von respective 1,0, 0,33 und 0,05 Linie blasen. Mit Wasser gefüllt und zugleich in Wasser eingetaucht, nahmen die ersten eine gute Ladung an, die zweiten eine schwache und die dritten gar keine. Letztere, sagt W., liefsen die Elektricität so frei hindurch wie Metall. Ich habe Aehnliches an einer kleinen, aus einem Mixturglase gebildeten Flasche beobachtet. Obwohl ihre Wanddicke sicher bedeutend gröfser als 0,05 Lin. war, so nahm sie doch vom Influenzstrom durchaus keine Ladung an; allein dennoch wurde merkwürdig genug der Inductionsstrom nicht durchgelassen, sondern in einen hin- und herlaufenden Strom verwandelt.

## X. *Einfache Demonstration des Huyghens'schen Principes; von E. Mach.*

Es sey *abcd* in nebenstehender Figur der abgewickelte Mantel eines Cylinders, dessen Axe parallel zu *ac* ist. Die



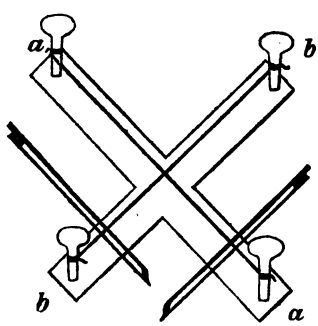

auf den Mantel gemalten hellen und dunklen Halbkreisringe bedeuten Verdünnungen und Verdichtungen, welche von den Punkten $\alpha$ und $\beta$ ausgehenden Elementarwellen angehören. Wenn nun der Cylinder nach der Richtung *ab* ro-

1) Abhandl. d. Schwed. Akad. für 1762, (Bd. XXIV, S. 234 der Uebersetzung.)

tirt, so entstehen zu $ab$ parallele helle und dunkle Streifen. Die Erläuterungen des Huyghens'schen Principes durch dieses Experiment ist unmittelbar verständlich. Man kann auch die durch eine Spalte oder ein Gitter gebeugte Welle anschaulich machen, wenn man den rotirenden Cylinder mit intermittirendem Licht beleuchtet, so dafs die gemalten Elementarwellen nur sichtbar bleiben, während ihre Mittelpunkte bestimmte Strecken durchwandern. Am einfachsten ist diefs zu erreichen, wenn man an die Basis des rotirenden Cylinders selbst einen scheibenförmigen durchlöcherten Schirm steckt und dahinter ein Licht stellt. — Man kann die Erscheinungen sogar quantitativ verfolgen, wenn man die Vertheilung der Verdichtungen und Verdünnungen in der Elementarwelle *genau* durch die Vertheilung der Helligkeiten darstellt. Diefs gelingt leicht, wenn man statt den gemalten Wellen, Photographien nach rotirenden Scheiben anwendet.

## XI. *Einfache Demonstration der Schwingungsgesetze gestrichener Saiten; von E. Mach.*

Wenn man zwei Saiten $aa$, $bb$ in nebenstehender Figur




kreuzweise übereinanderspannt so dafs die eine etwa in $2^{cm}$ Entfernung über der anderen hinweggeht, und wenn man diese beiden Saiten gleichzeitig mit dem Fiedelbogen streicht, so erhält man in dem Ueberdeckungsfelde der beiden verschwommenen Saitenbilder ein sehr schönes scharfes Parallelogramm, das sich langsam ändert und zeitweilig zu einer geraden Linie zusammenschrumpft. Man sieht die Schwin-

dungsfigur *hell* auf dunklem Grunde, wenn man die Saiten schwärzt und ein weifses Papier unterlegt, *dunkel* auf hellem Grunde, wenn man die Saiten etwa mit Schlaggold überzieht und ein schwarzes Papier unterlegt. Der Metallglanz trägt sehr dazu bei, die Figuren deutlich zu machen. Deshalb ziehe ich auch bei Beobachtung der Saiten unter dem Vibrationsmikroskop einen haarfeinen Platindraht mit einem angeschmolzenen kleinen Knöpfchen durch die geschwärzte Saite, was viel rascher und sicherer zum Ziel führt als das Bestreuen mit Stärkemehl.

Wenn eine Schwingung $y = f(t)$ gegeben ist und eine zweite nach demselben Gesetz vorhergehende aber mit einem Phasenunterschied $x = f(t + \tau)$, so entsteht durch Combination beider eine Schwingungscurve $y = \varphi(x, \tau)$. Die Aufgabe nun, aus dieser Schwingungscurve, wenn sie für alle Phasenunterschiede bekannt ist, die ursprüngliche Schwingung $f(t)$ abzuleiten, ist im Allgemeinen keine ganz einfache. — Doch übersieht man leicht, dafs in unserem Falle, weil die Schwingungscurve für alle Phasenunterschiede ein Parallelogramm ist, die Saite nur mit *constanter* Geschwindigkeit hin- und hergehen kann.

## XII. *Kommerell's neues physikalisches Experiment,*

welches in Bd. 133, S. 510 dieser Annalen beschrieben wurde, ist nicht ganz so neu, wie der Mittheilende vermuthet, sondern hat schon während der französischen Revolution als Joujou eine bedeutende Rolle gespielt[1]). Es lag eine Art von Demonstration darin, dafs ernste Leute während der schlimmsten Zeit der Schreckensregirung mit dem Joujou spielend über die Strafse gingen. Warum sollte man einen Mann guillotiniren, der so harmlos war, auf der Strafse mit einem Spielzeug zu spielen, welches erst 74 Jahre

1) Das Joujou ist viel älter, kam 1791 aus Indien nach London. (P.)

später zu einer wissenschaftlichen Erörterung Veranlassung gab.

Das Joujou besteht aus zwei hölzernen Kugelabschnitten von ungefähr 3 Zoll Durchmesser und $\frac{1}{2}$ Zoll Pfeil, die durch eine dünne cylindrische Axe von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser verbunden sind. Ein Spalt von etwa 2 Linien trennt bis auf die Verbindungsaxe diese Kugelabschnitte. Das ganze wird auf der Drehbank in einer Aufspannung angefertigt. Auf der dünnen Axe wird ein Faden befestigt und aufgewickelt, dessen Ende mit einer Schlinge über den Zeigefinger der Hand geht. Wickelt man nun den Faden auf die dünne Axe und läfst den Joujou fallen, so wickelt sich der Faden ab, und das Spielzeug kommt in rasche Rotation; sobald der Faden abgewickelt ist, fühlt man einen leichten Ruck in dem Finger, und nun steigt der Joujou wieder in die Höhe, indem sich der Faden entgegengesetzt aufwickelt. Es ist diefs ganz genau der Kommerell'sche Versuch, nur ohne die schiefe Ebene, und die Erklärung liegt auf der Hand. Das Joujou nimmt frei fallend nicht die Geschwindigkeit des freien Falles an, weil er durch das Abwickeln des Fadens genöthigt wird eine Rotation anzunehmen, und das kann nur geschehen auf Kosten derjenigen Bewegung, die durch den freien Fall erregt wird. Sobald das Spielzeug einen Faden von einer bestimmten Länge abgewickelt hat, also einen ebenso grofsen Raum frei durchfallen hat, so ist die erzeugte lebendige Kraft in zwei Formen vorhanden: ein Theil als verminderte Fallbewegung, welche in dem Finger beim Ende des Fadens den Ruck bewirkt und sich in eine entsprechende Menge Wärme auflöst, wie beim freien Fall die ganze lebendige Kraft; ein anderer Theil als Rotationsbewegung, welche fortdauert und das Spielzeug an dem Faden wieder in die Höhe aufwickelt. Das Verhältnifs dieser beiden getrennten Bewegungsgröfsen, der geradlinigen Fallbewegung und der Rotationsbewegung, hängt natürlich von dem Verhältnifs der dünnen Axe zu dem Centrum der Bewegung der beiden Kugelabschnitte ab. Das von

Hrn. Kommerell (l. c. S. 512) erwähnte grofse Verhältnifs von *R* zu *r*, d. h. der Scheiben zur Walze, ist beim Joujou sogleich vorhanden, und die schiefe Ebene verwandelt sich in eine verticale. Das Joujou steigt natürlich, ebensowenig wie ein Pendel oder Wasserstrahl, zu derselben Höhe, von der es gekommen ist, und zwar weil durch die Steifigkeit des Fadens und den Luftwiderstand ein Theil der Bewegung in Wärme umgesetzt worden ist, wie bei dem Pendel, dann aber auch, was beim Pendel nicht der Fall ist, weil der Ruck im Faden die ganze verticale Fallbewegung aufhebt. Will man also das Instrument wieder auf seine erste Lage aufsteigen lassen, so mufs man zur rechten Zeit, die man durch den Ruck des Fadens erfährt noch einen kleinen Ruck hinzugeben, wo dann das Spielzeug mit einer gewissen Kraft in die Hand fliegt. Ebenso kann man es »agaciren«, wenn man nur wenige Windungen des Fadens aufwickelt, und durch den Ruck diese bei jedem Wechsel vermehrt, so dafs sich nun nach 4 bis 5 Wechseln der ganze Faden jedesmal aufwickelt. Wenn man die Hand mit dem Ende des Fadens so rasch aufwärts bewegt, als das Spielzeug *per se* fallen würde, so bleibt es in der Luft schweben blos mit der Rotationsbewegung, und man kann ihm ebenso die Hand mit dem Faden wieder nähern ohne es aufsteigen zu lassen. Bei der Form, welche Hr. Kommerell dem Instrumente gegeben, mufs man nothwendig mit der Hand, welche die Schnur hält, nachgehen, weil die gröfseren Scheiben mehr Raum auf der schiefen Ebene abwickeln als die dünnere Walze. [1])

Mohr.

1) Auch hier erkannten mehre der Physiker, denen ich das Kommerell'sche Instrument zeigte, auf den ersten Blick die Aehnlichkeit desselben mit dem bekannten Joujou, ohne jedoch beide für identisch zu erklären, was sie auch in der That nicht sind, da bei dem einen die Reibung, bei dem andern das Beharrungsvermögen die aufsteigende Bewegung ermöglicht, bei ersterem auch die Reibung das ruhige Hängenbleiben an einer geneigten und selbst lothrechten Ebene. P.

## XIII. *Ueber die Guttapercha; von E. Reusch.*

Wenn man einen Streifen von Guttapercha in heifsem Wasser erweicht und durch Rollen zwischen Glasplatten in einen Cylinder von 3 bis 4 Millimeter Durchmesser verwandelt, so hat die erkaltete und wieder erstarrte Substanz die merkwürdige Eigenschaft, durch einen Zug von angemessener Gröfse sich auf das Doppelte, ja Dreifache der ursprünglichen Länge ausrecken zu lassen. Das Recken beginnt gewöhnlich zuerst in der Nähe der die Enden festhaltenden Finger und schreitet von da äufserst gleichmäfsig, unter namhafter Verkleinerung des Durchmessers, über die ganze Länge fort. Taucht man das gereckte Stück wieder in heifses Wasser, so schrumpft dasselbe unter wurmförmigen Bewegungen so ziemlich wieder auf die früheren Dimensionen zusammen.

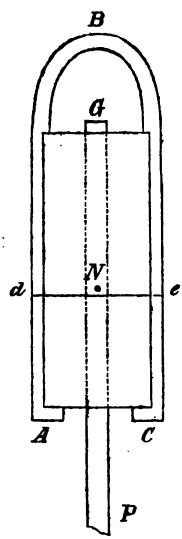
Ich verdanke die Kenntnifs dieser Erscheinung meinem Gehülfen, Mechanikus Dollinger, der sie zufällig vor mehreren Jahren bei Herstellung von Formen für galvanoplastische Zwecke beobachtet hat; ohne Zweifel ist sie den Fabrikanten von Guttaperchawaaren wohl bekannt, in den mir zur Hand gekommenen Büchern finde ich sie aber nicht erwähnt, obgleich sie vielleicht eines der handgreiflichsten Beispiele der Umstellung der Moleküle eines festen Körpers darbietet.

Die nachfolgenden Beobachtungen machen keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit; ich möchte vielmehr Solche, die in der Lage sind, sich frischeren und reineren Stoff zu verschaffen, zu genaueren Versuchen anregen.

Was vorerst die Temperatur anbelangt, bei welcher die Guttapercha am besten bearbeitet wird, so scheint sie zwischen 60 und 70° C. zu liegen. Im siedenden Wasser wird der Stoff klebrig und schwierig zu bearbeiten. Ohne Zweifel nimmt die Guttapercha in erweichtem Zustande Wasser

auf und es wäre vielleicht die von Faraday[1]) angewandte Erwärmung in heifser Luft angemessener; doch habe ich hierüber keine Erfahrung.

Zum vollständigen Erstarren scheint die Guttapercha einer längeren Zeit, während welcher wohl auch ein Theil des Wassers fortgeht, zu bedürfen. Bei den sofort zu besprechenden Reckversuchen hatten die Stücke vorher einige Tage an der Luft gelegen. Eine besondere Schwierigkeit hat bei diesen Versuchen die Fixirung der Enden; sie dürfen nicht geklemmt oder mit den Fingern angefafst werden, wenn man darauf ausgeht, mit einiger Genauigkeit die Spannung zu bestimmen, bei welcher das Recken beginnt. Die Anordnung, die ich getroffen habe, ist aus der nebenstehenden Zeichnung zu ersehen: die Enden des Guttaperchacylinders passen mit mäfsiger Reibung in durchbohrte Korke; um jeden Kork ist ein Drahtbügel $ABC$ gelegt, welcher bei $A$ und $C$ über die Korke greift und durch eine Drahtschlinge $de$ mit denselben verbunden ist; über der Schlinge bei $N$ wird eine Nähnadel durch Kork und Guttapercha mitten durchgesteckt. Der untere Bügel wird nun durch einen Haken mit einer auf dem Boden ruhenden Waagschale von bekanntem Gewicht verbunden, den oberen Bügel fafst man mit einem zweiten Hacken und vermehrt nun successive die Belastung, bis bei recht subtilem Heben des Apparats endlich das Recken beginnt.




Will man für dasselbe Stück das Reckungsmaafs (gereckte Länge, dividirt durch anfängliche Länge) erhalten, so belastet man die Schale etwas mehr und zieht. Hiebei trifft es sich nun immer, dafs die Reckung die eine Nadel früher erreicht als die andere; an der zuerst erreichten Nadel reifst das Stück ab und man fafst nun die gereckte Partie

1) Diese Annalen, Bd. 74, S. 156.

mit dicken Handschuhen an und zieht, bis die Reckung auch zur andern Nadel sich erstreckt, was sich ebenfalls durch Abreifsen ankündigt. Da man nun vorher den Abstand der Nadeln bestimmt hat, so ergiebt sich das Reckungsmaafs. Ohnehin hat man vor und nach dem Recken den Durchmesser des Stabs bestimmt. Bei einem beonders gut abgelaufenen Versuch habe ich die folgenden Werthe erhalten:

| | |
|---|---|
| Länge des Stücks zwischen den Nadeln . . | $224^{mill}$ |
| Länge desselben Stücks nach dem Recken . . | $660^{mill}$ |
| Das Recken beginnt bei einer Belastung von . | $7{,}5^{kilo}$ |
| Durchmesser vor dem Recken . . . . . | $3{,}8^{mill}$ |
| Durchmesser nach dem Recken . . . . . | $2{,}3^{mill}$ |

Die Temperatur, bei der die Versuche angestellt wurden, betrug 20° C. Man erhält somit für das Reckungsmaafs die Gröfse $\frac{606}{224} = 2{,}946$. Ferner ist die auf das Quadratmillimeter bezogene Spannung, bei der das Recken beginnt, $\frac{1}{4}\pi \frac{(3{,}8)^2}{7{,}5} = 1{,}512^{kilo}$. Endlich ist, in Cubikcentimetern ausgedrückt, das Volum des ungereckten Cylinders $= 2540{,}3$, das Volum des gereckten Cylinders $= 2742{,}2$; das Recken ist daher mit einer erheblichen Dichtigkeitsverminderung verbunden. Setzt man die Dichtigkeit des ungereckten Stoffs $= 1$, so ist 0,926 die Dichtigkeit des gereckten. Sehr genau wird dieses Resultat allerdings nicht seyn, denn es ist unmöglich vollkommen gleichmäfsig gereckte Cylinder zu erhalten; der oben angegebene Durchmesser 2,3 ist das Mittel aus fünf Messungen an verschiedenen Stellen, wobei 2,2 der kleinste, 2,4 der gröfste war. Immerhin möchte ich diese directe Bestimmung der Dichtigkeitsänderung derjenigen vorziehen, bei welcher die Guttapercha mit Wasser in Berührung kommt, sofern durch Aufnahme von Wasser das Resultat möglicherweise getrübt werden könnte.

Die Guttapercha-Schnüre des Handels befinden sich wohl meist in unvollkommen gerecktem Zustand. Von einer $4^{mill}$ dicken Schnur wurden Stücke von $160^{mill}$ Länge abgeschnit-

ten und in Wasser von 67° gebracht; nach dem Herausnehmen und Abkühlen in Wasser von 19° hatten sich alle sehr nahe auf die Hälfte ihrer Länge zusammengezogen. Bekanntlich hat man vielfach Guttaperchariemen statt der Lederriemen bei Rollentransmissionen gebraucht, aber wegen des allmählichen Reckens viele Mühe und Schwierigkeit gehabt. Würde man aber die gewalzten Riemen bei etwa 60° wieder erweichen, erstarren lassen und nachher vollkommen recken, so würde man, wie ich glaube, ein geschmeidigeres, nicht mehr reckbares Material erhalten. Die Erfahrung müfste allerdings zeigen, ob der so behandelte Stoff seinen Zustand in die Länge beibehält.

Mit der oben erwähnten Schnur von $660^{mill}$ Länge habe ich auch versucht, den Elasticitätsmodulus der gereckten Guttapercha wenigstens roh zu bestimmen. Die Schnur konnte nun ohne Anstand zwischen Holzbacken eingeklemmt werden, an welchen eiserne Bügel zum Aufhängen befestigt waren. Bei einer vorläufigen Belastung von $1^{kilo}$ betrug die freie Länge der Schnur $528^{mill}$, der mittlere Durchmesser $2{,}283^{mill}$. Eine weitere Belastung von $0{,}5^{kilo}$ bewirkte eine mit dem Kathetometer gemessene Verlängerung von $3^{mill}$. Man erhält hieraus

$$E = \frac{0{,}5 \,.\, 528}{3 \,.\, 4{,}094} = 21{,}497 \text{ Kilo. pro Q.-Millimeter.}$$

Diese Zahl ist namhaft gröfser als die in Redtenbacher's Resultaten für den Maschinenbau (4. Aufl. S. 36) für die stärksten Ledersorten aufgeführten Werthe.

Eigenthümlich ist auch das Verhalten der gereckten Guttapercha, wenn man sie einer Temperatur aussetzt, welche unter derjenigen liegt, bei welcher sie erweicht. Ein gerecktes Stück von $141^{mill}$ Länge zog sich in Wasser von 38° auf $127^{mill}$ zusammen, in das inzwischen auf 33° abgekühlte Wasser zurückgebracht und nach einiger Zeit herausgenommen und in abgekühltem Zustande gemessen, zeigte sich keine Veränderung der Länge. Nun in wärmeres Wasser von 47° zurückgebracht, erhielt man in abgekühltem Zustande $119^{mill}$ Länge, die sich in Wasser von 40° nicht wei-

ter änderte. In Wasser von 52° zog sich das Stück auf 113,5$^{mill}$ zusammen, welche Länge auch in Wasser von 45° dieselbe blieb. Bei 61° war der Stoff ganz weich und hatte nach dem Abkühlen (das immer in Wasser von 19° geschah) die Länge von 76$^{mill}$, welche für dieses Stück, das nicht von besonderer Güte zu seyn schien, das Maximum der Contraction bezeichnet, denn beim Herausnehmen desselben aus Wasser von 70° und mehr war seine Verlängerung durch die Schwere unvermeidlich. Bei genaueren Versuchen müfste man sich einer besonderen Vorrichtung bedienen, um die erweichten Stücke in horizontaler Lage aus dem Wasser zu holen.

Unwillkührlich mufste ich bei diesen Beobachtungen an den gehärteten Stahl denken. Wird derselbe bei einer bestimmten Temperatur oder Anlauffarbe nachgelassen (s. Karmarsch, Technologie, 3. Aufl. S. 9 bis 14), so erhält er einen gewissen Härtegrad, welcher derselbe bleibt, wenn der Stahl nachher abermals bei einer niedrigeren oder höchstens gleichen Temperatur nachgelassen wird, so kann der dunkelblau angelassene Zugfedernstahl nachher gelb, purpurroth, violett, ja selbst wieder dunkelblau angelassen werden, ohne dafs sein ursprünglicher Elasticitätszustand geändert wird. In analoger Weise wird der Gleichgewichtszustand, in welchen die Moleküle der gereckten Guttapercha durch eine gewisse Erwärmung versetzt werden, durch tiefer liegende Temperaturen nicht alterirt.

Bekanntlich hat Joule (*Phil. Mag. XIV*, 1857, S. 227) nachgewiesen, dafs vulcanisirtes Kautschuck bei plötzlicher Ausdehnung, entgegengesetzt dem Verhalten von Metalldrähten, eine Erwärmung erfährt, während die Guttapercha sich wie ein Metalldraht verhalte. Dieses letztere Resultat bezieht sich ohne Zweifel nur auf die vollständig gereckte Guttapercha, denn ich habe gefunden, dafs erweichte und wieder erstarrte Guttapercha während des Reckens sich nicht unbedeutend erwärmt. Man quetscht zu diesem Zweck die erweichte Masse zwischen Glasplatten zu halbmillimeterdicken Scheiben aus, läfst erstarren und schneidet Streifen

von 6$^{mill}$ Breite ab. Unmittelbar nach dem Recken applicirt man die Streifen an eine Thermosäule oder selbst nur an die Lippen.

Die Contraction der Guttapercha durch Erwärmung, von der schon die Rede war, läfst sich auch durch einen Versuch nachweisen, welcher analog ist dem von Tyndall (*Heat. II edit. p.* 91) mit vulkanisirtem Kautschuck angestellten. Eine gereckte möglichst dünne Schnur wird in der Axe eines verticalen Glasrohrs befestigt, indem man ein Ende durch einen das Rohr von unten verschliefsenden Kork steckt und das obere Ende mit dem kürzeren Arm eines gleichnamigen Hebels verbindet, der über einer Theilung spielt. Durch ein am Hebel verschiebbares möglichst kleines Gegengewicht wird die Schnur gerade gespannt und nun Wasser von etwa 40° in das Rohr gegossen: man beobachtet eine sofortige Contraction, aber gleich darauf eine entgegengesetzte Bewegung im Sinne des spannenden Gewichts. Der Versuch in dieser Form hat daher bei Weitem nicht das Frappante wie der mit Kautschuck; er wird es aber doch vielleicht verdienen, mit gröfserer Genauigkeit und unter gehöriger Berücksichtigung der Spannungs- und Temperaturverhältnisse wiederholt zu werden.

Nach der Ansicht der Chemiker ist die Guttapercha ein gemischter, nicht einfacher Stoff; vielleicht rechtfertigt diefs die Annahme, dafs die Molekülе des einen Stoffs namhaft gröfser seyen, als die der übrigen beigemengten Stoffe. Denkt man sich die grofsen Moleküle etwa als langgestreckte Ellipsoïde, so können sich viele derselben in der durch Erwärmen fast flüssig gewordenen Materie, nach Art kleiner linearer und leicht beweglicher Magnete lateral aneinanderlegen, während die kleinen Moleküle die Zwischenräume erfüllen. Die erstarrte Masse befindet sich nun in einem eigenthümlichen labilen Gleichgewichtszustand. Beim Recken gleiten die grofsen Molekülе theils an einander, theils an dem durch die kleinen Moleküle gebildeten Netzwerk; es wird Reibungswärme entbunden und ihr Betrag kann die durch Ausdehnung consumirte Wärme übersteigen.

Im vollständig gereckten Zustand ständen die grofsen Moleküle mit den Spitzen oder Polen einander gegenüber; beim nachfolgenden Wiedererwärmen würden sie durch das gespannte Netzwerk der kleinen Moleküle mehr oder weniger in die alte Stellung zurückgezogen.

Vom Werthe dieser Hypothese habe ich selber keine sehr hohe Meinung, und wenn ich sie dennoch nicht zurückhalte, so geschieht es in der Absicht und Hoffnung, besser Begründetes hervorzulocken.

Tübingen 6. Juni 1868.

## XIV. *Ueber die Einsaugung von Wasserstoff durch Metalle; von Th. Graham.*

(*Compt. rend. T. LXVI, p.* 1014.)

Bei den von mir schon veröffentlichten Versuchen über die Einsaugung (*occlusion*) des Wasserstoffs durch Palladium, Platin und Eisen, habe ich nachgewiesen [1]), dafs die Absorption des Gases in niederer Temperatur sehr unsicher ist, dafs sie aber nicht verfehlt sich einzustellen, sobald man das Metall, sey es in Schwammform oder in zusammengehämmerter Masse, erhitzt oder sobald man es in einer Atmosphäre des Gases langsam und vollständig erkalten läfst. Ich schrieb diefs der Nothwendigkeit zu, eine absolut reine Metallfläche anzuwenden, der wesentlichen Bedingung zur ersten Absorptionswirkung, wie das, nach Faraday's Beobachtungen, der Fall ist bei blatt- oder drahtförmigem Platin, wenn es die Verbrennung eines Gemenges von Sauerstoff- und Wasserstoffgas bewirken soll. Kürzlich hat sich mir indefs eine neue Methode, diese Metalle in niederer Temperatur mit Wasserstoff zu beladen, dargeboten, die nicht ohne Interesse ist.

Wenn man eine Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure

1) Siehe Ann. Bd. CXXIX, S. 576.

stellt, so findet an deren Oberfläche eine reichliche Entwicklung von Wasserstoff statt, aber keine Aufsaugung oder Zurückhaltung des Gases. Diefs negative Resultat war wegen der krystallinischen Structur des Zinks zu erwarten. Taucht man aber eine Palladiumplatte in dieselbe Säure und setzt sie mit dem Zink in Berührung, so beladet sie sich sogleich stark mit dem Wasserstoff, welcher sich an ihre Oberfläche begiebt. Die von einer ziemlich dicken Palladiumplatte innerhalb einer Stunde, bei 12° C., absorbirte Menge beträgt das 173fache des Volums der letzteren [1]).

Noch auffallender war die Absorption des Wasserstoffs als man sich der Palladiumplatte in verdünnter Säure als negative Elektrode einer Bunsen'schen Batterie von sechs Zellen bediente. Während der Sauerstoff sich lebhaft am positiven Pol entwickelte, war am negativen Pol die Gasentwicklung, wegen der Aufsaugung des Wasserstoffs durch das Palladium, zwanzig Secunden lang ganz unterbrochen. Die absorbirte Menge stieg auf 200,4 Vol., und übertraf um Vieles diejenige, welche dieselbe Platte, erhitzt und darauf in einer Atmosphäre von Wasserstoff erkaltet, einsaugte, nämlich 90 Vol. Bemerkenswerth ist: dafs der Wasserstoff, obwohl er ohne Zweifel in die ganze Masse des Palladiums eindringt und sie imprägnirt, dennoch keine Neigung zeigt, das Metall im Vacuo zu verlassen und zu entweichen, wenigstens nicht bei der Temperatur seiner Absorption. So wurde eine dünne Palladiumplatte, die nach dem obigen Verfahren mit Wasserstoff beladen worden, gewaschen, mit Leinewand abgetrocknet und darauf vor der Lampe in einer luftleeren Glasröhre eingeschlossen. Als man nach Verlauf von zwei Monaten die Röhre unter Quecksilber zerbrach, fand sie sich vollkommen luftleer. Keine Spur von Wasserstoff war in der Kälte (etwa 12°) entwichen; allein bei einer Temperatur von 100° C. und darüber

1) Nicht unpassend ist es wohl hiebei zu erinnern an die von Wöhler schon 1825 entdeckte merkwürdige Eigenschaft des Palladiums, Kohlenstoff aus einer Weingeistflamme aufzunehmen. (Siehe dies. Annalen Bd. III, S. 71.)

entwickelten sich 333 Volume des Gases aus dem Metall.

Ein ähnliches Resultat erhielt man, als man einen hohlen Palladiumcylinder von 115 Mllm. Länge, 12 Mllm. Durchmesser und 1 Mllm. Dicke als negative Elektrode in angesäuertem Wasser anwandte und das Innere des Cylinders mittelst eines Sprengel'schen Aspirators luftleer hielt. Es drang, selbst nach mehren Stunden, keine Spur von Wasserstoff in dieſs Innere, obwohl das Gas ohne Zweifel in bedeutender Menge von der Aufsenfläche des Cylinders absorbirt worden war und die ganze Masse desselben imprägnirt hatte.

Es scheint also, dafs die Flüchtigkeit des Wasserstoffgases, sobald es vom Palladium absorbirt worden, gänzlich unterdrückt ist, und dafs es selbst in beträchtlicher Menge in dem Metalle enthalten seyn kann, ohne bei niederer Temperatur irgend eine merkliche Spannung zu zeigen. Der Wasserstoff hört also im Einsaugungszustand auf, ein Gas zu seyn, was für eine Idee man sich übrigens auch von seinem physischen Zustand machen möge. Zu demselben Schluſs gelangt man durch eine andere Reihe von Versuchen, welche beweisen, dafs der Wasserstoff, um vom Palladium und selbst vom Eisen *eingesaugt* zu werden, nicht unter einem starken Druck zu stehen braucht, sondern schon bei einem hohen Grad von Verdünnung leicht von den Metallen absorbirt wird.

Der von dem Palladium eingesaugte Wasserstoff läfst sich leicht austreiben, wenn man die Stellung des Metalls in der Zersetzungszelle umkehrt, so dafs sich daran der Sauerstoff entwickeln mufs. Die Austreibung des Wasserstoffs erfolgt ebenso rasch wie zuvor die Einsaugung desselben durch das Palladium; das Metall wird durch diese Behandlung vollständig vom Gase befreit. — Wenn man das mit Wasserstoff beladene Palladium an der Luft liegen läfst, so geschieht es zuweilen, dafs es sich plötzlich erhitzt und somit durch freiwillige Oxydation sein Gas vollständig verliert.

Auch das Platin kann sich, wie das Palladium, durch Volta'sche Action mit Wasserstoff beladen, aber gewöhnlich ist die absorbirte Gasmenge geringer. Die Wasserstoffmenge, welche in einer Zersetzungszelle durch altes Platin von der Gestalt einer Röhre, die in Wanddicke einem gewöhnlichen Tiegelchen gleichkam, absorbirt wurde, betrug 2,19 Vol. Das Gas läfst sich ebenfalls austreiben und oxydiren, wenn man die Stelle des Platins in der Zersetzungszelle umkehrt. Das eingesaugte Wasserstoff ertheilt dem Platin sein wohlbekanntes Polarisationsvermögen, welches es behält, wenn man es mit reinem Wasser wäscht, dann in Leinwand abtrocknet und in verdünnte Säure stellt. Die Hitze, welche nöthig ist, um den vom Platin absorbirten Wasserstoff auszutreiben, kommt der Rothgluth sehr nahe, obgleich er bei niederer Temperatur absorbirt worden ist.

Weiches Eisen, einige Zeit mit verdünnter Säure in Berührung gebracht, absorbirte 0,57 seines Volumens an Wasserstoff. Diese Beladung hielt sich in niederer Temperatur und entwich im Vacuo erst als die Temperatur fast bis zur Rothgluth gesteigert worden. Dieser Versuch beweist, dafs das Eisen, wie das Platin, sich in der Kälte nicht vom Wasserstoff durchdringen läfst, da die zur Austreibung des Gases erforderliche Temperatur sehr hoch ist [1]).

Während der Wasserstoff vom Platin und vom Palladium als negative Elektrode angewandt, in beträchtlicher Menge absorbirt wird, beobachtet man keine Absorption des Sauerstoffs, wenn Platten derselben Metalle als positive Elektroden benutzt werden. Der Sauerstoff entwickelt sich in Fülle an der Oberfläche dieser Metalle, ohne darin condensirt zu werden. Eine Platinplatte, die mehre Stunden lang als positive Elektrode gedient hatte und darauf im Vacuo erhitzt wurde, gab nur eine kleine Spur von Kohlensäure, aber kein Sauerstoffgas.

1) Bei dem sinnreichen Versuch des Hrn. Cailletet wird zwar ein dünnes Eisenblech in der Kälte vom Wasserstoff durchdrungen, allein, wie es scheint, nur zu Gunsten der penetrirenden Wirkung der Säure, die gleichzeitig in die Poren der Metalle eindringt (*Compt. rend.* 4. *Mai* 1868).

Die wohlbekannte Eigenschaft des Platinschwamms (oder eines gereinigten Platinblechs), einen Wasserstoffstrom an der Luft zu entzünden, scheint alleinig von dem Einfluſs dieses Metalls auf den von ihm eingesaugten Wasserstoff herzurühren. Der Wasserstoff scheint sich zu polarisiren, während seine Anziehung zum Sauerstoff viel lebhafter wird. Indem ich der Akademie die nachfolgende Erklärung des Phänomens vorlege, muſs ich wegen des rein speculativen Charakters der Hypothese, ihre Nachsicht in Anspruch nehmen. Wird das Gasmolekül des Wasserstoffs als eine Verknüpfung zweier Atome, als ein Wasserstoffhydrür, betrachtet, so folgt, daſs es die Anziehung des Platins zum negativen oder chlorylösen Atom (*atome négatif ou chloryleux*) des Wasserstoffsmolekül ist, welche dieses dem Metalle anheftet. Es ist eine unvollkommen befriedigte Tendenz zur Bildung eines Platinhydrürs. Das Wasserstoffmolekül ist folglich polarisirt, mit seiner positiven oder basylösen Seite (*face positive ou basyleuse*) nach Auſsen gekehrt, und seine Anziehung zum Sauerstoff erhält zugleich einen lebhaften Impuls. Zwar werden die beiden Atome eines Wasserstoffmoleküls als untrennbar betrachtet; allein dieſs ist nicht unverträglich mit der Ersetzung der fortgenommenen Atome durch andere, von den benachbarten Molekülen herstammende Wasserstoffatome, um den Affinitäten des Sauerstoffs zu genügen. Es ist bloſs die Voraussetzung nöthig, daſs ein Paar benachbarter Wasserstoffmoleküle zugleich auf ein einziges äuſseres Sauerstoffmolekül reagire. Sie würden Wasser bilden und dennoch ein Paar Atome oder ein einziges Molekül Wasserstoff noch mit dem Platin verknüpft übrig lassen.

Die Oxydation des Alkohols, des Aethers und analoger Körper unter Einfluſs des Platins scheint auch, in jedem Falle, eine unmittelbare Folge der Polarisation des Wasserstoffs oder irgend eines andern in diesen Substanzen enthaltenen oxydirbaren Stoffs zu seyn, wie das bei der Verbrennung des Wasserstoffs selbst der Fall ist.

Daraus, daſs ein Gas bei niederer Temperatur von ei-

nem Metall absorbirt wird, folgt noch nicht, wie ich schon bemerklich machte, dafs es bei derselben Temperatur im Vacuo entweichen müsse. Häufig ist zu seiner Austreibung ein viel höherer Wärmegrad erforderlich als zu seiner Absorption. Diefs gilt besonders von dem vom Eisen eingesaugten Kohlenoxyd. Das Gufseisen ist zu dergleichen Versuchen viel zu poröse und gestaltet durch Gasdiffusion dem Kohlenoxydgas, wie anderen Gasen, einen leichten Durchgang. Selbst mit Schmiedeeisen ist die Beobachtung schwierig, wegen der langen Zeit, während welcher diefs Metall fortfährt das Kohlenoxyd zu entlassen, mit dem es von Natur versehen ist. Allein ein Rohr von Schmiedeeisen, welches zuvor von seinem natürlichen Gase befreit worden ist, entläfst das Kohlenoxyd im Vacuo nur sehr langsam (verglichen mit dem Wasserstoff), obwohl das Volum, welches diefs Metall vom Kohlenoxyd zu absorbiren vermag, bedeutend ist, auf 4 Volume steigt, was das von demselben Metall eingesaugte Wasserstoffvolum übertrifft. Das Kohlenoxyd beginnt Eisen von $1^{mm},7$ Dicke erst merklich zu durchdringen, wenn die Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat; bei guter Rothgluth beträgt der Durchgang in einer Minute

des Kohlenoxyds 0,284 CC. pro Quadratmeter
» Wasserstoffs 76,500 CC. » »

Das Palladium gestattet am besten, das Verhalten des Wasserstoffs im Einsaugungszustand in einem colloïdalen Metall zu studiren, da die absorbirte Menge des Gases beträchtlich ist. In der Form eines schwammigen Pulvers absorbirt das Palladium 655 Volume Wasserstoff, und so beladen läfst es im Vacuo bei gewöhnlicher Temperatur nichts entweichen, sondern erst, wenn die Temperatur bis 100° gesteigert worden ist. Geschmiedetes Palladiumblech absorbirt ganz eben so viel Gas. Allein in günstigster Beschaffenheit zur Absorption bekommt man das Palladium, wenn man es durch Wirkung der Säule aus einer Lösung seines Chlorürs, etwa 1,6 auf 100 Wasser, als compactes Metall niederschlägt. Das Palladium gehört nicht zu den Metallen, welche sich auf diese

Weise leicht fällen lassen. Allein man erhält es doch in glänzenden Lamellen, wenn man einen dünnen Platindraht und eine einzige grofse Zelle anwendet. Nach einer gewissen Zeit löst das Palladium sich ab, und zeigt an der Seite, wo es mit dem Platin in Berührung war, eine glänzende Metallfläche, dagegen auf Seite der Säure eine matte Oberfläche, die an metallisches Arsen erinnert. So dargestellt, enthält es keinen eingesaugten Wasserstoff. Allein, als man die dünnen Metallhäutchen bis 100° in Wasserstoffgas erhitzte und darin eine Stunde lang einem langsamen Erkalten aussetzte, enthielten sie 982,14 Vol. des Gases, gemessen bei 11° und unter 756 Mllm. Barometerdruck. Dieſs ist die stärkste Wasserstoff-Absorption, welche ich beobachtet habe. Das so beladene Palladium läfst im Vacuo bei gewöhnlicher Temperatur einige Spuren von Wasserstoff entweichen, doch äufserst langsam. Sie entsprechen den Zahlen

| | | |
|---|---|---|
| Palladium | 1,0020 | 99,27 Grm. |
| Wasserstoff | 0,0073 | 0,72 » |
| | | 109,00 |

d. h. dem Verhältniſs von 1 Aeq. Palladium auf 0,772 Aeq. Wasserstoff[1]) oder angenähert dem von gleichen Aequivalenten, Pd H. Allein die Idee einer festen chemischen Verbindung ist hier aus mehren Gründen unstatthaft. Das Palladium zeigt sich nach der Einsaugung des Wasserstoffs sichtbar unverändert. Die Hydrüre gewisser Metalle sind übrigens wohl bekannt, z. B. das des Kupfers (Würtz), das des Eisens (Wanklyn); allein beide sind pulverförmige Substanzen, die keine metallische Eigenschaft besitzen. Man kann sogar Palladiumhydrür darstellen, kann es aber wegen seiner grofsen Instabilität nicht aufbewahren. Entsprechend dem Verfahren des Hrn. Würtz zur Bereitung des Kupferhydrürs, liefs man salpetersaures Palladiumoxyd mit Schwefelsäure sieden und erhielt dadurch ein rothes krystallinisches Salz, schwefelsaures Palladiumoxyd. Eine Lösung dieses Salzes in überschüssiger Schwefelsäure behandelte man

1) H = 1, Pd = 106,5.

mit unterschwefligsaurem Natron. Es fiel ein schwarzes Pulver nieder, welches sich bald bei 0° zersetzte, unter Entwicklung einer bedeutenden Menge von Wasserstoffgas. Der endliche Rückstand war reines Palladium, welches das gewöhnliche schwarze amorphe Ansehen hatte, ohne irgend eine Spur von Krystallisation. Es ist sonderbar, dafs der Niederschlag von Palladium keinen eingesaugten Wasserstoff enthielt, selbst nachdem er erhitzt und auf gewöhnliche Weise einer Atmosphäre von Wasserstoff gesetzt worden war. Das so bereitete Palladiumschwarz absorbirt keine merkliche Menge von diesem Gase.

Ich bin daher zu glauben geneigt, dafs dem Durchgang des Wasserstoffs durch ein Metall immer eine Verdichtung oder Einsaugung des Gases vorangeht. Man mufs jedoch annehmen, dafs die Schnelligkeit der Durchdringung nicht proportional ist dem Volum des eingesaugten Gases, sonst würde das Palladium viel permeabler seyn bei niederer als bei höherer Temperatur. Eine Palladiumplatte wurde bei 267° ihres Wasserstoffs vollständig beraubt; allein nichts desto weniger blieb sie permeabel; und ihre Permeabilität stieg sogar bei noch höheren Temperaturen, ohne dadurch zugleich für andere Gase permeabel zu werden. Ein schlagender Versuch war folgender. Man leitete ein Gemenge von gleichen Volumen Wasserstoff und Kohlensäure durch eine kleine Palladiumröhre von 3 Mllm. innerem Durchmesser und $0^{mm},30$ Wanddicke. Von der Aufsenfläche dieser Röhre entwickelten sich im Vacuo bei Rothglühhitze mit ungeheurer Geschwindigkeit 1017,54 CC. in der Minute pro Quadratmeter. Diefs Gas trübte Barytwasser nicht; es war reiner Wasserstoff.

Die bei diesen hohen Temperaturen vom Metall zurückbehaltene Wasserstoffmenge kann nicht merklich seyn; allein defsungeachtet glaube ich, dafs eine vorhanden ist, und dafs durch das Metall hin eine Art von rascher Cementation stattfindet. Diese ungemeine Beweglichkeit ist eine sonderbare Eigenschaft des Wasserstoffs, die sich anschliefst an die wichtige Entdeckung der HH. Sainte-Claire-Deville

und Troost über den Durchgang dieses Gases durch Eisen- und Platinplatten bei hohen Temperaturen. Der rasche Durchgang desselben Gases durch eine dünne Kautschuckplatte scheint nach anerkannten Principien erklärlicher zu seyn.

Kautschuck von wenigstens 1 Mllm. Dicke, zuvor mit Wasserstoff imprägnirt, verliert, der Luft ausgesetzt, in der kürzesten Zeit sein Gas vollständig. Eine Röhre von 2 Mllm. Wanddicke, durch welche man eine Stunde lang hintereinander einen Strom von Wasserstoff und Kohlensäure leitete, hielt zurück:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 0,0113 Vol. |
| Kohlensäure | 0,2200 » |

Die Absorption des Wasserstoffs steht also zu der der Kohlensäure im Verhältnifs 1 : 20; allein die Geschwindigkeit, mit welcher das erstere Gas durch die Kautschukplatte geht, verhält sich zu der des letzteren wie 1 : 2,5 d. h. der Wasserstoff bewegt sich mit acht Mal gröfserer Geschwindigkeit als durch die Dichtigkeit seiner Lösung angedeutet wird. Allein die Diffusibilität der Kohlensäure verhält sich zu der des Wasserstoffs wie 1 : 4,7. Der rasche Durchgang des Wasserstoffs durch das Kautschuck erklärt sich also zum Theil durch die Schnelligkeit mit welcher das Gas, vermöge der Gasdiffusion, der einen Oberfläche des Blattes zugeführt und von der anderen fortgenommen wird. Ueberdiefs gehen die beiden Gase vermöge ihrer Diffusibilität als *Flüssigkeiten* durch die Substanz des Kautschucks. Nimmt man an, dafs in dieser Form die Diffusibilität des Wasserstoffs die der Kohlensäure um eben so viel übertreffe als im Gaszustand, so hat man, wie mir scheint, eine genügende Erklärung von dem raschen Durchgang des Wasserstoffs durch das Kautschuck.

Die Flüssigkeitsdiffusion influencirt gleichfalls auch die rasche Zerstreuung des Wasserstoffs bei hoher Temperatur durch ein weiches colloïdales Metall wie Palladium und Platin. Bekanntlich ist die Flüssigkeitsdiffusion der Salze in Wasser bei 100° sechsmal schneller als bei 0°. Wenn die

Diffusion des flüssigen Wasserstoffs in demselben Verhältnifs mit der Temperatur steigt, so mufs diese Bewegung bei Rothgluth viel rascher seyn. Obgleich die absorbirte Menge verringert (oder der Durchgang verengt) seyn könnte, so könnte doch der Ausflufs der Flüssigkeit beschleunigt werden. Alle diese Erscheinungen sind verträglich mit der Lösung eines flüssigen Wasserstoffs im coloïdalen Metall. Die auflösende Affinität der Metalle scheint sich auf Wasserstoff und Kohlensäure zu beschränken; von anderen Gasen werden sie nicht merklich durchdrungen.

## XV. *Ueber die Sonnenstrahlung; von Hrn. J. L. Soret.*

(*Compt. rend. T. LXVI, p.* 810.)

Bei Verfolgung meiner schon kurz beschriebenen Untersuchungen über die Sonnenwärme mittelst des Aktinometers [1]), habe ich neulich einige Beobachtungen über die Natur der von der Atmosphäre absorbirten Strahlen gemacht.

Ich mafs die Intensität der Sonnenstrahlen, theils indem ich sie frei auf das Thermometer des Aktinometers fallen liefs, theils indem ich sie zuvor durch eine etwa 5 Centim. dicke Schicht von destillirtem Wasser leitete. Diefs Wasser war in einem an beiden Enden durch Glasplatten verschlossenen Rohre enthalten.

Sey $T$ die Temperatur-Erhöhung des Thermometers im ersten Fall, und $t$ die im zweiten [2]), so wird das Verhält-

1) *Compt. rend. T. LXV, p.* 526 (23. Sept. 1867).

2) Damit $t$ genau das Maafs der von dem mit Wasser gefüllten Rohre nicht absorbirten Wärme gäbe, müfste wegen der Reflexionen an den Trennungsflächen der Mittel eine Berichtigung angebracht werden; allein da diese Berichtigung proportional ist der durchgelassenen Wärmemenge, so würde sie die Schlüsse aus den weiterhin angegebenen Resultaten nicht abändern.

nifs $\frac{t}{T}$ desto gröfser seyn, als das Verhältnifs der von dem mit Wasser gefüllten Rohre nicht absorbirbaren Strahlen selbst gröfser ist. Da nun das Wasser, wie das Glas, die leuchtende Wärme frei hindurchläfst, während es die dunkle Wärme und besonders die wenig brechbaren Strahlen absorbirt; so erhält man, wenn man diese Beobachtungen bei verschiedenen Höhen der Sonne über dem Horizont, d. h. bei verschiedenen Dicken der von den Strahlen durchlaufenen Luftschichten anstellt, Angaben über die Natur der von der Atmosphäre aufgefangenen Wärme.

Die absoluten Werthe von $T$ und $t$ sind, bei gleicher Sonnenhöhe, verschieden nach den Zuständen der Atmosphäre, wie Durchsichtigkeit, Feuchtigkeit usw. Um den Einfluss der Zunahme der Dicke der atmosphärischen Schichten zu ermitteln, ist es daher zweckmäfsig, die zu verschiedenen Stunden eines selben Tages erhaltenen Werthe von $\frac{t}{T}$ mit einander zu vergleichen. Man erkennt dadurch, dafs dieses Verhältnifs mitten am Tage gröfser ist als bei kleiner Höhe der Sonne über dem Horizont.

Beobachtungen in Genf gaben folgende Resultate:

| | Tag | Stunde | $T$ | $t$ | $\frac{t}{T}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Febr. | 27 | 1$^h$ 45 | 14°,19 | 8°,25 | 0,581 |
| | do | 4 25 | 9 ,07 | 5 ,31 | 0,545 |
| März | 9 | 12 30 | 14 ,58 | 8 ,66 | 0,594 |
| | do | 5 10 | 7 ,81 | 3 ,66 | 0,469 |
| | 13 | 11 30 | 14 ,70 | 8 ,35 | 0,568 |
| | do | 4 46 | 10 ,78 | 5 ,77 | 0,535 |
| | do | 5 20 | 7 ,06 | 3 ,41 | 0,484 |
| | 14 | 7 10 | 7 ,04 | 3 ,04 | 0,432 |
| | do | 12 24 | 14 ,85 | 8 ,51 | 0,572 |
| | do | 5 30 | 6 ,74 | 3 ,37 | 0,501 |
| Apr. | 3 | 12 36 | 13 ,89 | 8 ,27 | 0,596 |
| | do | 5 36 | 7 ,51 | 3 ,37 | 0,449. |

Eine Reihe von Beobachtungen, gemacht am 1 Apr. auf

dem Mont-Salève in etwa 1250 Meter Höhe, gab folgende Werthe für das Verhältnifs $t : T$.

| Stunde | $\frac{t}{T}$ | Stunde | $\frac{t}{T}$ |
|---|---|---|---|
| 2h 4′ | 0,577 | 5h 26 | 0,566 |
| 2 16 | 0,578 | 5 38 | 0,531 |
| 2 34 | 0,597 | 5 60 | 0,528. |

Der Werth von $t : T$ scheint, besonders wenn die Sonne nahe am Horizonte steht, gröfser zu seyn als zu Genf; doch wäre es voreilig, aus den Beobachtungen eines einzigen Tages einen allgemeinen Schlufs auf den Einflufs der Höhe zu ziehen.

Als ich das Wasser in der Röhre durch eine Alaunlösung ersetzte, erhielt ich zu Genf (am 21. März) folgende Resultate, die sich den obigen sehr nähern:

| Stunde | $\frac{t}{T}$ | Stunde | $\frac{t}{T}$ |
|---|---|---|---|
| 7h 18′ | 0,397 | 9h 16′ | 0,557 |
| 7 30 | 0,462 | 12 28 | 0,588 |
| 7 42 | 0,486 | 5 30 | 0,458. |

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs unter den Umständen, unter denen ich arbeitete, die Atmosphäre, die Lichtstrahlen in einem stärkeren Verhältnifs auffing als die dunklen, vom Wasser absorbirbaren Wärmestrahlen. Offenbar herrscht eine Analogie zwischen diesem Resultat und der wohl bekannten Eigenschaft der Atmosphäre, den rothen Strahlen einen leichteren Durchgang zu gestatten als den brechbareren Strahlen.

Es ist zu erwähnen, dafs die obigen Beobachtungen bei kalter und sehr trockner Witterung angestellt wurden. Es wäre interessant zu wissen, ob die Resultate bei einer bedeutenden Spannung der Wasserdämpfe dieselben blieben.

# XVI. *Ueber eine von Fresnel aufgestellte Theorie und über eine Weise die mittlere Gröfse sehr kleiner Theilchen zu messen;*

*von Hrn. Ogden N. Rood,*
Prof. d. Physik am Columbian College in New-York.

(*American Journ. of Science, Ser. II, Vol. XLIII, p.* 104.)

Wenn man Kerzenlicht auf eine matt geschliffene Glasfläche fallen läfst, unter sehr kleinem Winkel gegen die Fläche, so ist das reflectirte Bild hell und farblos. Vergröfsert man darauf den Winkel, so wird es erst gelb, dann roth und verschwindet darauf gänzlich. Fresnel hat diefs dadurch erklärt [1]), dafs die brechbareren Strahlen wegen ihrer kürzeren Wellenlängen noch bei einem Gangunterschied interferiren, der für eine Interferenz der längeren Wellen des rothen Lichts zu klein ist. Der Gangunterschied hängt ab von der Tiefe der Furchen auf der Glasfläche und von deren Einfallswinkel der Strahlen. Da es nicht schwer hält, den Winkel zu messen, bei welchem die Reflexion der rothen Strahlen aufhört, so läfst sich diese Theorie experimentell prüfen, sobald die mittlere Tiefe der Furchen bekannt ist.

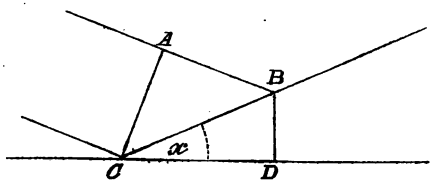
Als ich vor einiger Zeit mit einer polirten Glasplatte experimentirte, die auf der einen Seite durch Lampenrufs geschwärzt war, überraschte es mich, dafs diese Seite alle Lichtstrahlen bei grofser Schiefe so reichlich reflectirte, dafs sie wie eine polirte Glas- oder Metallfläche aussah. Bei geringerer Schiefe war das Licht gelb, roth, und verschwand dann ganz.

Der Lampenrufs war der des verbrennenden Paraffins und die rothen Strahlen verschwanden bei einem Reflexionswinkel von 18°, gerechnet von der Glasfläche. Die Lichtquelle war eine kleine Glasflamme, mit welcher in einem

1) Pogg. Ann. Bd. XII, S. 210. (Siehe auch Hankel in dies. Annalen Bd. C, S. 302.)

verfinsterten Zimmer experimentirt wurde. Die berufste Platte war an einem getheilten Kreise befestigt, und an ihrer oberen Hälfte war der Rufs abgenommen, um mittelst der nackten Glasfläche die geeigneten Ajustirungen machen zu können. Durch mikroskopische Messungen ergab sich, dafs der Durchmesser der kleineren und zahlreicheren Rufstheilchen von 0,000018 bis 0,000012 Zoll schwankte.

Angenommen, die Rufstheilchen wären in allen Richtungen von gleichen Dimensionen, so hätten wir folgende Construction. $BD$ wäre der Durchmesser eines Rufstheil-




chens, $BA$ der von seiner Oberfläche reflectirte Strahl, $CB$ der von der nächst unteren Lage reflectirte, $x$ der Einfallswinkel, und $CB - AB$ der leicht zu berechnende Gangunterschied beider Strahlen.

Setzt man nun den Durchmesser der Rufstheilchen $= 0{,}000018$ Zoll, so ist, bei 18° Einfallswinkel, der Gangunterschied der beiden Strahlen $= 0{,}000011$, während die Wellenlänge der Linie $C$ im Roth nahe $= 0{,}000026$ Zoll. Dieſs zeigt, dafs der Gangunterschied beinahe die Hälfte der Wellenlänge des rothen Lichtes ist, wenn der gröfsere der für den Durchmesser der Rufstheilchen gefundenen Werthe angenommen wird.

Eine neue Reihe von Versuchen über den Winkel, bei welchem mit Paraffinrufs die rothen Strahlen verschwinden, ergab für verschiedene Stellen einer und derselben Platte die Werthe:

21° 20°,75 18°,75 20° 20°.

Neue Messungen mit einem anderen Mikroskop, dessen Mikrometerwerth nicht bekannt war, zeigten auch, dafs die Gröfse der kleineren und zahlreicheren Rufstheilchen von

$\frac{1}{45000}$ bis $\frac{1}{90000}$ Zoll schwankte, der ersteren Gröfse sich jedoch mehr Theilchen näherten als der zweiten. Nimmt man das Mittel aus diesen Bestimmungen und combinirt es mit dem Mittel der zuvor gemachten, so erhält man als mittlere Gröfse der Theilchen: $\frac{1}{68343}$ oder 0,0000146 Zoll.

Da der Winkel des Verschwindens der rothen Strahlen im Mittel $= 20^0$, so ergiebt sich daraus ein Gangunterschied $= 0{,}0000998$, wornach sich dieser zu der Wellenlänge des rothen Lichtes verhält wie 10 zu 26. Erwägt man, wie schwierig es ist, die Gröfse der Rufstheilchen annähernd zu messen, so mufs es überraschen, dafs der berechnete Gangunterschied so nahe mit der halben Wellenlänge des in Rede stehenden Lichtes übereinstimmt.

Eine Magnesiafläche, dadurch erzeugt, dafs man eine Glasplatte bis zur Opacität mit dem Rauch eines brennenden Magnesiumdrahts sich beschlagen läfst, reflectirt, wie ich gefunden, das Licht in derselben Weise bei sehr schiefen Incidenzen. Die letzte Farbe war roth, und die rothen Strahlen verschwanden bei 11°. Die Gröfse der Magnesiatheilchen wurde zu 0,000036 Zoll geschätzt. Lange nach Anstellung dieser Messungen berechnete ich den Gangunterschied der interferirenden Strahlen, und fand ihn $= 0{,}000014$ Zoll, was, da die Wellenlänge von $C = 0{,}000026$, der Hälfte einer Wellenlänge noch näher kommt.

Diese Versuche scheinen für die Richtigkeit der Fresnel'schen Theorie zu sprechen, und, wie ich glaube, sind wir dadurch berechtigt, den Procefs umzukehren, nämlich aus dem Verschwinden der rothen Strahlen und der bekannten Wellenlänge dieser Strahlen die mittlere Gröfse der Theilchen oder die mittlere Tiefe der Furchen oder Ritze zu berechnen.

So ergiebt sich die mittlere Gröfse der Theilchen

| | | |
|---|---|---|
| des Paraffinrufses | 0″,0000188 | berechnet |
| do do | 0 ,0000146 | gemessen |
| der Magnesia | 0 ,0000338 | berechnet |
| do do | 0 ,0000361 | gemessen. |

Es wurden auch einige Versuche gemacht über den Winkel des Verschwindens der rothen Strahlen bei Rufs von anderen Substanzen, nämlich von

| Stearin | Kampher | Alkoholischer Lösung von Terpenthinöl |
|---|---|---|
| 18°,25 | 16° | 22° |
| 18 ,75 | 15 ,9 | 21 |
| 16 | 15 ,1 | 20 |
| 16 | 15 ,4 | |
| 17°,25 | 15°,6 | 21°. |

Die eingeklammerten Werthe wurden von einer selben Stelle der Platte erhalten.

Aus diesen Versuchen erhellt, dafs die Rufstheilchen von Kampher im Durchschnitt etwas gröfser sind als die von Paraffin, die von der Terpenthinöl-Lösung dagegen kleiner.

## XVII. *Künstliche Kimmung.*

Als Prof. Robert Ball auf dem Deck eines Dampfschiffs den aufgehenden Mond beobachtete, in solcher Stellung, dafs die Gesichtslinie den Schornstein streifte, unter einem Winkel von etwa 20 Minuten, sah er plötzlich das Licht des Gestirns mit solchem Glanz von der schwarzen Fläche reflectirt, dafs es schwer hielt nicht zu glauben, der Effect rühre von einem polirten Spiegel her. Der Mastbaum zeigte die Erscheinung nicht: Beweis, dafs es nur die Hitze des Schornsteins war, welche dieselbe hervorgerufen hatte (*Phil. Mag. Ser. IV, Vol. XXXV, p.* 404).

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1868. ANNALEN No. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIV.

# I. *Experimenteller Beweis, daſs der elektrische Funke elektromotorisch ist; von E. Edlund.*

(Vorgetragen in der Königl. Schwed. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 13. Mai 1868.)

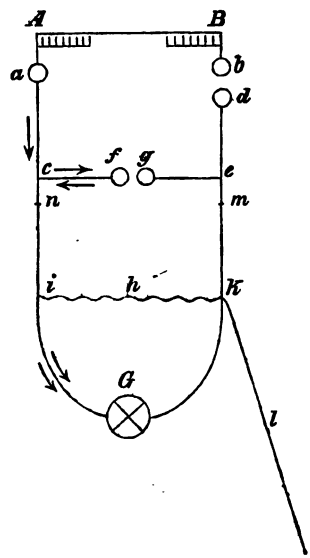
1. In frühern Abhandlungen [1]) habe ich bewiesen, daſs durch die mechanische Arbeit, die der galvanische Strom durch das Zerreiſsen der Pole in dem Volta'schen Lichtbogen verrichtet, eine elektromotorische Kraft entsteht, die einen Strom in einer dem Hauptstrom entgegengesetzten Richtung aussendet. Da nun bei einer elektrischen Entladung durch Funkenbildung in der Luft ebenfalls ein Zerreiſsen der Polflächen, zwischen denen der Funke gebildet wird, stattfindet, so lag der Gedanke nahe, daſs der elektrische Funke, wie der galvanische Lichtbogen, möglicherweise elektromotorisch seyn könnte. Um dieses Verhältniſs näher zu untersuchen, habe ich, gemeinschaftlich mit Dr. Lemström von Helsingfors, nachfolgende Versuche angestellt.

Bei der Untersuchung wurde eine Holtz'sche Elektrophormaschine benutzt, die von Rühmkorff in Paris angefertigt war. Die rotirende Glasscheibe hielt 55 Centimeter im Durchmesser, und die beiden zum Apparate gehörenden Ladungsflaschen hatte jede eine äuſsere Belegung von 42 Quadratcentimeter. Der Galvanometer-Draht von Kupfer hielt 1 Millimeter im Durchmesser und war von einer 2 Millimeter dicken Guttapercha-Lage umgeben. Die ganze Dicke des Drahtes, die isolirende Lage mitgerechnet, betrug also 5 Millimeter. Dieser Draht war in 40 Windungen auf

1) Pogg. Ann. Bd. 131 S. 586 und Bd. 134 S. 250.

einen Holzrahmen gewickelt. Die Oeffnung innerhalb des Rahmens, worin die Magnetnadel an einem Coconfaden hing, war 5 Centm. lang und 3 Centm. hoch. Um die Magnetnadel vor Luftzug zu schützen, war das Instrument mit einer Glasglocke umgeben.

2. Wenn der galvanische Strom, der, wie angenommen wird, in dem elektrischen Funken entsteht, mit Hülfe des Galvanometers untersucht werden soll, mufs der Funke durch eine geschlossene Leitung mit dem Galvanometer verbunden seyn. Die Erfüllung dieser nothwendigen Bedingung glückte endlich, nach einigen fruchtlosen Bemühungen, auf folgende Art:




*A B* in nebenstehender Figur stellt die rotirende Elektrophor-Scheibe und *a b* die beiden Einsauger vor. Mit *a* ist ein isolirter Kupferdraht *a c* direct verbunden, wogegen der isolirte Draht *d e* mit einer Messingkugel *d* in der Nähe von *b* schliefst. Von *c* und *e* gehen isolirte Leitungsdrähte aus zu den Kugeln *f* und *g*. Zwei andere Leitungsdrähte führen von den Punkten *c* und *e* aus zu dem Galvanometer *G*. Bei *m* ist ein Rheostat eingefügt, der aus einem isolirten, dünnen Neusilberdrahte besteht. Wenn die Elektrophormaschine geladen und die Scheibe *A B* in Rotation gesetzt wird, und wenn aufserdem der Widerstand bei *m* und der Abstand zwischen den Kugeln *b d* und *f g* richtig abgepafst ist, so springen Funken gleichzeitig zwischen *f* und *g* und zwischen *b* und *d* über. Wenn die Drähte auf die einfache Weise, wie die Figur andeutet, mit einander verbunden werden, so zeigt sich eine Schwierigkeit, die ich anfangs nicht ganz zu entfernen vermochte. Die elektrische

Entladung nimmt natürlich ihren Weg nicht ausschliefslich durch den Funken bei *fg*, sondern ein Theil geht durch das Galvanometer *G*. Hiedurch erhalten die mit Guttapercha überzogenen Galvanometer-Drähte eine elektrische Ladung, welche auf die Magnetnadel elektroskopisch einwirkt und dieselbe zur Seite zieht. Diese Ladung hielt sich einige Zeit, nachdem die Maschine still gestanden, und verursachte einen Ausschlag. Möglicherweise hätte diese Ladung vermieden werden können, wenn das Galvanometer auf andere Art construirt und die Leitungsdrähte anders isolirt gewesen wären. Endlich glückte es jedoch die genannte Ladung ganz und gar zu entfernen und die Gleichgewichtslage der Magnetnadel unabhängig von derselben zu machen. Dieser Vortheil wurde dadurch erreicht, dafs man die Punkte *i* und *k* direct mit einander durch einen Neusilberdraht *h* verband, welcher nach Belieben verlängert oder verkürzt werden konnte. Ueberdiefs wurde der Punkt *k* durch den Leitungsdraht *l* mit der Wasserleitung im Hause verbunden, wodurch er in leitende Verbindung mit der Erde kam. Ein Theil der elektrischen Entladung ging nun, statt durch das Galvanometer, durch *h*, und die Elektricität der einen oder andern Art, welche sich möglicherweise im Ueberschufs befinden mochte, nahm durch den Leitungsdraht *l* den Weg zur Erde. Nachdem diese Drähte eingesetzt waren, wurde keine Ladung im Galvanometer mehr bemerkt. Bei allen Versuchen wurden die zur Elektrophormaschine gehörenden Ladungsflaschen angewandt. Ohne diese erhielt man freilich, wenn die Maschine in Wirksamkeit war, eine elektrische Ausströmung von *b* nach *d*, aber es war unmöglich eine Funkenbildung zwischen den Kugeln *f* und *g* zu Stande zu bringen, auch wenn der Widerstand bei *m* noch so grofs gemacht wurde.

Es ist bekannt, dafs der elektrische Entladungsstrom einer Batterie auf die Magnetnadel wirkt und einen Ausschlag hervorbringt, welcher mit der Elektricitäts-Menge wächst. Die Richtung, in welcher der Ausschlag der Magnetnadel geschieht, ist dieselbe wie wenn die Magnetnadel

von einem galvanischen Strome umflossen würde, welcher von der positiven Belegung zu der negativen ginge. Wenn also die Kugeln *f* und *g* so weit von einander entfernt sind, dafs keine Funkenbildung zwischen ihnen stattfindet, mufs jedenfalls die Magnetnadel einen Ausschlag machen, sobald die Elektrophor-Scheibe umgedreht wird. Dieses war auch immer der Fall; und wenn die Scheibe mit einer constanten Schnelligkeit rotirte, folgten die Funken zwischen *b* und *d* so dicht auf einander, dafs die Gleichgewichtslage der Nadel constant wurde. Die Gleichgewichtslage konnte nicht direct beobachtet werden, weil die Nadel beständig oscillirte, aber man gelangte natürlich zur Kenntnifs derselben, indem man Punkte der Scale beobachtete, wo die Magnetnadel sich wandte. Wenn die positive Elektricität von dem Einsauger *a* nach der Drahtleitung ging, war der Ausschlag der Magnetnadel immer nach der linken Seite der Scale. Sobald nun die Kugeln *f* und *g* so nahe zusammengeschoben wurden, dafs eine Funkenbildung zwischen ihnen entstand, mufste der Ausschlag der Magnetnadel geringer als vorher werden, weil ein Theil des Entladungsstromes durch die Leitung *cfge* ging. Wenn der Funke bei *fg* nur ein Leiter der Elektricität wäre, müfste dieses der Fall gewesen seyn. Aber statt dessen ward der Ausschlag 15 bis 20 mal gröfser als vorher. Der Ausschlag hatte dieselbe Richtung, wie wenn keine Funkenbildung zwischen *f* und *g* stattfand. Wenn der positive Entladungsstrom von *a* ausgeht, so theilt er sich bei *c*, ein Theil fliefst durch den Funken bei *fg* und ein anderer Theil durch das Galvanometer in derselben Richtung, wie es die punctirten Pfeile andeuten. Entsteht nun in dem elektrischen Funken, auf gleiche Weise wie im Volta'schen Lichtbogen, ein galvanischer Strom in einer der Entladung entgegengesetzten Richtung, so wird dieser die Leitungen in der Richtung durchfliefsen, wie die gestrichenen Pfeile angeben. Es müssen also Ausschläge der Magnetnadel nach derselben Richtung hin wie der Entladungsstrom erfolgen, und dieſs war auch immer der Fall. Hieraus mufs man den Schlufs ziehen, dafs sich in dem

elektrischen Funken eine elektromotorische Kraft befindet, die in einer dem Entladungsstrom, welcher den Funken veranlafst, entgegengesetzten Richtung einen Strom hervorbringt.

Um die Richtigkeit dieses Schlusses noch genauer zu prüfen, wurde die Verbindung zwischen dem Funken-Apparat und den Drahtleitungen auf folgende Art verändert: Dieser Apparat wurde von der Brücke zwischen *c* und *e* fortgenommen und statt dessen an der Seite bei *n* eingefügt. In die Brücke zwischen *c* und *e* wurde der Rheostat eingeschaltet, der vorher seinen Platz bei *m* gehabt. Wie leicht zu ersehen, mufste nun der galvanische Strom des Funkens einen Ausschlag auf die Magnetnadel in einer dem Entladungsstrom entgegengesetzten Richtung hervorbringen. Die Versuche zeigten auch, dafs dieses immer der Fall war. Die Gröfse der Ausschläge beruht in allen diesen Fällen hauptsächlich auf dem Abstand zwischen den Kugeln *f* und *g*. Der Widerstand im Rheostat *m*, so wie der in *h* mufs deshalb so grofs genommen werden, dafs eine Funkenbildung zwischen den Kugeln *f* und *g* stattfindet, auch wenn der Abstand zwischen ihnen etwas gröfser ist.

3. Es schien mir ebenfalls von Interesse zu versuchen, ob der galvanische Funkenstrom im Stande sey, chemische Zersetzungen zu bewirken. Zu diesem Zwecke wurden die Leitungen zum Galvanometer fortgenommen, und statt des Rheostat-Drahtes *h* wurde ein Voltameter zwischen *i* und *k* eingeschaltet. Das Voltameter enthielt wie gewöhnlich mit Wasser verdünnte Schwefelsäure. Aber ein sicherer Beweis für die Zersetzung des Wassers wurde auf diese Weise nicht erhalten. Darauf wurde derselbe Versuch mit einer Batterie von einigen Bunsen'schen Elementen angestellt, nachdem ein so grofser Widerstand in die Leitung eingeschaltet worden, dafs der Ausschlag des Galvanometers ungefähr eben so grofs war, wie der vom galvanischen Funkenstrome hervorgebrachte. Aber mit diesem Strome erhielt man ebenso wenig einen sichern Beweis für die Zersetzung des Wassers. Die Ströme waren also in beiden

Fällen zu schwach, um deutliche, aufsteigende Gas-Blasen hervorzubringen. Das Gas, welches von einem so schwachen Strom erzeugt wird, ist der Quantität nach nicht gröfser als dafs es theils von den Platinscheiben festgehalten, theils von der Flüssigkeit absorbirt wird. Dann wurde versucht, ob der galvanische Funkenstrom hinlänglich stark wäre, um eine Polarisation auf den Platinscheiben hervorzubringen. Zu diesem Zwecke wurde ein Glasgefäfs mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt, und in dieses wurden zwei Platinbleche gestellt, von denen das eine mit *i* und das andere mit *k* verbunden war. Während die Elektrophor-Scheibe umgedreht wurde, waren die Leitungsdrähte des Galvanometers von *i* und *k* getrennt, konnten aber mit Hülfe eines Commutators mit diesen Punkten wieder verbunden werden, so bald der Einsauger *a* durch einen Messingstab in leitende Verbindung mit dem Einsauger *b* gesetzt wurde, und folglich alle Zuströmung der Elektricität nach dem Polarisationsgefäfs aufhörte. Wenn man nun den Entladungsstrom während einer bestimmten Zeit das Polarisationsgefäfs durchstreichen liefs, während die Kugeln *g* und *f* so weit von einander entfernt waren, dafs keine Funkenbildung zwischen ihnen stattfand, erhielt man immer einen schwachen Polarisationsstrom, sobald das Galvanometer mit *i* und *k* verbunden wurde. Sprangen dagegen zwischen *g* und *f* Funken über, während die Maschine in Wirksamkeit war, so erhielt man nach der Vereinigung der Galvanometer-Drähte mit *i* und *k* einen Polarisationsstrom, welcher vielfach stärker war als im ersteren Falle. Der Ausschlag der Magnetnadel erfolgte nach der gehörigen Seite, und der Strom nahm allmählich so viel ab, dafs er endlich ganz aufhörte. Wenn die Maschine eine längere Zeit in Thätigkeit war, wurde der Polarisationsstrom so stark, dafs die Scale des Fernrohrs nicht hinreichte, um den ersten Ausschlag zu messen.

4. Die im Funken-Apparate angewandten Kugeln waren von Eisen, Messing und Zinn, und alle von vollkommen gleicher Gröfse, nämlich von 17 Millm. Durchmesser Die

Gleichgewichtslage der Magnetnadel wurde auf die Weise bestimmt, dafs man die Punkte der Scale, wo die Magnetnadel umwandte, beobachtete, und aus zwei solchen Beobachtungen, die zu derselben Oscillation gehörten, das Mittel nahm. Die Magnetnadel bedurfte zu einer einfachen Oscillation eine Zeit von ungefähr 11 Secunden. Die Elektrophor-Scheibe wurde mit möglichst gleichförmiger Schnelligkeit umgedreht. Da die Scheibe, wenn sie einmal in Bewegung gekommen, nicht sogleich zum Stillstehen gebracht werden kann, so wurde die Maschine, wenn es erforderlich war, dadurch augenblicklich unwirksam gemacht, dafs man die beiden Einsauger durch eine Metallstange vereinigte. Nachfolgend einige wenige der angestellten Beobachtungen:

## Reihe 1.

Kugeln von Eisen bei *fg*.

*Versuch* 1. Die Kugeln waren in 3 Millm. Abstand von einander, und zwischen ihnen fand Funkenbildung statt.

| Gleichgewichtslage, wenn die Maschine in Thätigkeit war. | Gleichgewichtslage, wenn die Maschine unwirksam war. |
|---|---|
| 260,0 | 301,5 |
| 261,0 | 302,5 |
| 264,5 | Mittel 302,0. |
| 263,0 | |
| Mittel 262,1 | |

Der Kürze wegen wird in dem Folgenden die erste Gleichgewichtslage mit *A* und die zweite mit *B* bezeichnet werden.

*Versuch* 2. Die Kugeln waren so weit von einander entfernt, dafs die Funkenbildung aufhörte.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 297,3 | 299,7 |
| 297,3 | 299,7 |
| 297,5 | Mittel 299,7. |
| Mittel 297,4 | |

*Versuch* 3. Gleich mit dem Versuch 1.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 257,5 | 300,5 |
| 258,0 | 300,5 |
| 259,5 | Mittel 300,5. |
| Mittel 258,3 | |

*Versuch* 4. Die Kugeln waren in 1,5 Millm. Abstand. Funkenbildung.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 269,0 | 296,0 |
| 270,8 | 296,0 |
| 270,5 | Mittel 296,0. |
| Mittel 270,1 | |

*Versuch* 5. Der Abstand zwischen den Kugeln sehr gering. Funkenbildung.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 289,0 | 295,8 |
| 289,3 | 295,8 |
| 288,0 | Mittel 295,8. |
| Mittel 288,8 | |

Wenn Funkenbildung zwischen den Kugeln *f* und *g* stattfand, und diese 3 Millm. auseinander waren, erhielt man also im Mittel einen constanten Ausschlag von 41,1 Scalentheilen; wogegen wenn keine Entladung zwischen *f* und *g* stattfand, der Ausschlag nur 2,3 Scalentheile betrug. Uebrigens nahm der Ausschlag ab, sobald der Abstand zwischen den Kugeln verringert wurde.

## Reihe 2.

Kugeln von Messing bei *fg*.

*Versuch* 6. Die Kugeln in 3 Millm. Abstand. Funkenbildung.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 263,5 | 300,0 |
| 264,5 | 299,5 |
| 265,0 | Mittel 299,7. |
| Mittel 264,3 | |

*Versuch* 7. Die Kugeln von einander entfernt. Keine Funkenbildung.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 297,0 | 299,0 |
| 297,0 | 299,3 |
| 297,3 | Mittel 299,2. |
| Mittel 297,1 | |

*Versuch* 8. Gleich mit dem Versuch 6.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 267,0 | 299,5 |
| 263,5 | 299,5 |
| 262,0 | Mittel 299,5. |
| Mittel 264,2 | |

Der mit Messingkugeln erhaltene Ausschlag, 35,4 Scalentheile, war also etwas geringer als wenn die Kugeln von Eisen waren. Der Ausschlag, der sich ergab, wenn keine Funkenbildung zwischen *f* und *g* stattfand, war dagegen, wie es seyn mufste, derselbe wie vorher.

## Reihe 3.

Kugeln von Zinn bei *fg*.

*Versuch* 9. Die Kugeln in 3 Millm. Abstand. Funkenbildung.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 266,5 | 299,0 |
| 264,0 | 298,5 |
| 269,0 | Mittel 298,8. |
| 263,3 | |
| Mittel 265,8 | |

*Versuch* 10. Gleich mit dem vorhergehenden.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 265,5 | 299,0 |
| 261,0 | 298,6 |
| 267,5 | Mittel 298,8. |
| 263,5 | |
| Mittel 264,4 | |

*Versuch* 11. Die Kugeln so weit von einander entfernt, dafs keine Funkenbildung entstand.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 295,8 | 297,5 |
| 295,8 | 297,5 |
| 295,5 | Mittel 297,5. |
| Mittel 295,7 | |

*Versuch* 12. Die Kugeln in 1,5 Millm. Abstand. Funkenbildung.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 271,8 | 297,5 |
| 271,0 | 297,5 |
| 274,3 | Mittel 297,5. |
| Mittel 272,4 | |

*Versuch* 13. Die Kugeln von einander entfernt. Keine Funkenbildung.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 295,0 | 297,0 |
| 295,0 | 297,0 |
| Mittel 295,0 | Mittel 297,0. |

Wenn der Abstand zwischen den Kugeln 3 Millm. war, wurde also der Ausschlag im Mittel 33,7 Scalentheile; folglich etwas geringer, als wenn Messingkugeln angewandt wurden.

## Reihe 4.

Die beiden Kugeln *f* und *g* wurden von der Brücke zwischen *c* und *e* fortgenommen und statt dessen bei *n* eingeschaltet; dagegen wurden *c* und *e* mit dem Rheostatdraht von Neusilber verbunden, der vorhin seinen Platz bei *m* gehabt hatte. Die erhaltenen Ausschläge gingen nun nach der rechten Seite der Scale, statt die frühern nach der linken gegangen waren; — ein Verhältnifs, welches nur dadurch erklärt werden kann, dafs der Funke elektromotorisch ist.

*Versuch* 14. Kugeln von Eisen.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 313,0 | 294,5 |
| 313,0 | 294,5 |
| 313,0 | Mittel 294,5. |
| 315,3 | |
| Mittel 313,6 | |

Der Ausschlag betrug also 19,1 Scalentheile.

*Versuch* 15. Kugeln von Zinn.

| *A* | *B* |
|---|---|
| 313,5 | 295,8 |
| 314,0 | 296,0 |
| 313,5 | Mittel 295,9. |
| Mittel 313,7 | |

Der Ausschlag also = 17,8 Scalentheile.

Die Ursache, weshalb die Ausschläge geringer als früher wurden, war die, dafs der Widerstand in der Brücke nur aus dem Rheostat-Drahte *m* bestand, in Folge dessen der gröfste Theil der elektrischen Entladung diesen Weg nahm. Der Abstand zwischen den Kugeln mufste also klein genommen werden, damit die Funken überspringen konnten.

## Reihe 5.

Polarisation der Platin-Scheiben.

Ein Polarisations-Gefäfs wurde statt *h* zwischen *i* und *k* eingeschaltet. Während die Elektrophor-Scheibe umgedreht wurde, und der Strom folglich durch die Flüssigkeit im Gefäfse ging, war das Galvanometer *G* abgetrennt. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Maschine dadurch unwirksam gemacht, dafs die Einsauger *a* und *b* direct mit einander verbunden wurden. Darauf setzte man den Galvanometerdraht mittelst eines Commutators eiligst mit dem Polarisations-Gefäfs in Verbindung, und beobachtete die successiven Gleichgewichtslagen der Magnetnadel.

*Versuch* 16. Keine Funkenbildung zwischen *f* und *g*. Die Gleichgewichtslage der Magnetnadel vor dem Versuche

= 219,0. Die successiven Gleichgewichtslagen nach der Polarisation waren: 215,0; 217,5; 217,5; 218,0. Der gröfste Ausschlag war also = 4 Scalentheile.

*Versuch* 17. Funkenbildung zwischen *f* und *g*. Die Gleichgewichtslage der Magnetnadel vor dem Versuche = 219,0. Die successiven Gleichgewichtslagen nach der Polarisation waren: 192,5; 209,0; 213,0; 214,5; 215,5; 215,5; 215,5; 216,5; 217,0. Die erste beobachtete Gleichgewichtslage nach der Vereinigung der Platin-Scheiben mit dem Galvanometer ging also nun zu 26,5 Scalentheilen.

## Reihe 6.

Um ein Maafs für die Gröfse der elektromotorischen Kraft zu bekommen, wurden die Leitungsdrähte einer galvanischen Batterie zwischen *e* und *m* eingeschaltet. Wenn ein Funke zwischen den Kugeln *f* und *g* übersprang, war die galvanische Strombahn durch den leitenden Funken geschlossen, im andern Falle offen, und der Strom, welcher im Funken entstand, mufste durch die galvanische Batterie gehen. Beide Ströme hatten also dieselbe Leitungsbahn zu durchgehen, und beide existirten nur während der Zeit, worin der Funke zwischen *f* und *g* übersprang. Das Verhältnifs zwischen den Ausschlägen, welche jeder Strom für sich im Galvanometer verursachte, mufste deshalb dem Verhältnifs zwischen ihren elektromotorischen Kräften gleich seyn. Mittelst eines Commutators konnte der Strom der Batterie umgekehrt werden, so dafs derselbe entweder in derselben Richtung wie der Funkenstrom oder in entgegengesetzter Richtung ging. Wenn der Ausschlag des Funkenstromes im Galvanometer $x$ und der des Batteriestromes $y$ genannt wird, so hat man also in dem einen Falle $x + y$, und in dem andern $x - y$. Hieraus kann man $x$ und $y$ leicht berechnen, so wie das Verhältnifs zwischen ihnen, wodurch die elektromotorische Kraft des Funkenstromes bekannt wird. Damit nun dieses Verfahren als vollkommen richtig angesehen werden könne, ist erforderlich, dafs das Leitungsvermögen des Funkens nicht dadurch verändert

werde, dafs der Batteriestrom denselben in der einen oder andern Richtung durchfliefst. Dieses ist auch ohne allen Zweifel der Fall, weil der Batteriestrom bei seinem Gange durch den Funken so geschwächt wird, dafs er keinen merklichen Einflufs auf das Leitungsvermögen haben kann. Es wäre inzwischen leicht gewesen, dieses Verhältnifs näher zu untersuchen; aber dieses wurde für den zunächst vorgesetzten Zweck als nicht erforderlich angesehen.

Bei allen folgenden Versuchen bestand die Batterie aus 10 Bunsen'schen Elementen. Das specifische Gewicht der Salpetersäure war 1,32. Damit die Ausschläge des Funkenstromes gröfser als bei den vorhergehenden Versuchen würden, wurden die Widerstände $m$ und $h$ verändert.

*Versuch* 18. Die Kugeln $f$ und $g$ waren von Eisen, in 3 Millm. Abstand. Funkenbildung zwischen ihnen. Die Gleichgewichtslage der Magnetnadel, wenn kein Strom durch das Galvanometer ging, = 244,0.

Gleichgewichtslage, wenn die Ströme in entgegengesetzter Richtung gingen.

| $x - y$ |
|---|
| 179,5 |
| 174,5. |

Gleichgewichtslage, wenn die Ströme in derselben Richtung gingen.

| $x + y$ |
|---|
| 148,0 |
| 150,5 |
| 151,5 |
| Mittel 150,0. |

Gleichgewichtslage, wenn die Ströme in entgegengesetzter Richtung gingen.

| $x - y$ |
|---|
| 178,0 |
| 178,0. |

Das Mittel der beiden ersten und letzten Beobachtungen ist = 177,5.

Hieraus erhält man: $x + y = 94{,}0$; $x - y = 66{,}5$; $x = 80{,}3$; $y = 13{,}8$ und $\frac{x}{y} = 5{,}82$.

Da die Batterie aus 10 Elementen bestand, so war die elektromotorische Kraft des Funkens gleich der von 58,2 Bunsen'schen Elementen.

Hiebei mufs gleichwohl bemerkt werden, dafs der Ausschlag $x$ nicht ausschliefslich von dem Funkenstrom verursacht wird, sondern ein Theil desselben von dem elektrischen Entladungsstrom der Maschine herrührt. Um wenigstens einen Grenzwerth dieses Theiles zu bekommen, wurden nachfolgende Versuche angestellt:

*Versuch* 19. Die Kugeln so weit von einander entfernt, dafs keine Funkenbildung erschien:

Gleichgewichtslage, wenn die Maschine in Ruhe war.

231,5
231,3.

Gleichgewichtslage, wenn die Maschine wirksam war.

225,0
224,7.

Der Batteriestrom wurde mit dem Commutator umgewandt.

225,0
225,0
Mittel 225,0.

Gleichgewichtslage, wenn die Maschine in Ruhe war.

231,0
231,0.

Mittel aus den beiden ersten und letzten Beobachtungen = 231,2.

Aus diesem Versuche ergiebt sich, dafs der Batteriestrom keinen Einfluſs auf die Gröfse des Ausschlages hat; — eine natürliche Folge davon, dafs seine Leitungsbahn offen ist, so bald keine Funkenbildung zwischen den Kugeln $f$ und $g$ stattfindet. Der Entladungsstrom hingegen bringt einen Ausschlag von 6,3 Scalentheilen hervor. Dieser Ausschlag kann natürlich nicht so grofs werden, wenn Funkenbildung

zwischen $f$ und $g$ stattfindet, weil ein Theil der Entladung dann durch die Funkenstrecke geht. Der Theil des Ausschlages $x$, der von dem im Funken $fg$ entstehenden Strome verursacht wird, kann also nicht geringer seyn als 80,3 — 6,3 = 74,0 Scalentheile. Auf diese Art findet man, dafs die gesuchte elektromotorische Kraft des Funkens nicht geringer seyn kann als die von 53,6 Bunsen'schen Elementen.

*Versuch* 20. Der Abstand zwischen den Eisenkugeln 0,5 Millm. Funkenbildung.

| $x-y$ | $x+y$ | $x-y$ |
|---|---|---|
| 220,5 | 202,0 | 220,5 |
| 221,0 | 201,8 | 220,0. |
| | 200,0 | |
| | Mittel 201,3 | |

Mittel der beiden ersten und letzten Beobachtungen = 220,5.

Gleichgewichtslage, wenn die Maschine in Ruhe war = 243,1.

Hieraus erhält man: $x+y = 41{,}8$; $x-y = 22{,}6$; $x = 32{,}2$; $y = 9{,}6$ und $\frac{x}{y} = 3{,}35$.

Die elektromotorische Kraft war also nun gleich der von 33,5 Bunsen'schen Elementen. Wenn von $x = 32{,}2$ subtrahirt wird 6,3, so findet man, dafs dieselbe Kraft nicht geringer seyn kann als die von 27 Elementen.

*Versuch* 21. Die Kugeln waren von Zinn. Der Abstand 3 Millm. Funkenbildung. Gleichgewichtslage der Magnetnadel = 242,5.

| $x-y$ | $x+y$ | $x-y$ |
|---|---|---|
| 169,5 | 136,0 | 174,5 |
| 169,5 | 141,0 | 173,0. |
| | 135,5 | |
| | Mittel 137,5 | |

Mittel aus den beiden ersten und letzten Beobachtungen = 171,6.

Hieraus erhält man: $x+y = 105{,}0$; $x-y = 70{,}9$; $x = 88{,}0$; $y = 17{,}1$ und $\frac{x}{y} = 5{,}15$.

Die elektromotorische Kraft beträgt also 51,5 Elemente. Wird 6,3 von 88,0 subtrahirt, so erhält man, als Grenzwerth für dieselbe Kraft, die von 47,8 Elementen.

*Versuch* 22. Der Abstand zwischen den Zinnkugeln 0,5 Millm. Funkenbildung. Gleichgewichtslage der Magnetnadel = 241,5.

| $x-y$ | $x+y$ | $x-y$ |
|---|---|---|
| 225,0 | 208,0 | 227,0 |
| 224,0 | 209,0 | 226,5 |
| | 210,0 | |
| | Mittel 209,0 | |

Das Mittel für $x-y=225{,}5$.

Hieraus erhält man: $x+y=32{,}5$; $x-y=16{,}0$; $x=24{,}3$; $y=8{,}3$ und $\frac{x}{y}=2{,}93$.

Also ist die elektromotorische Kraft = der von 29,3 Elementen, und ihr Grenzwerth = der von 21,7 Elementen.

*Versuch* 23. Die Kugeln waren von Messing. Der Abstand 3 Millm. Funkenbildung. Gleichgewichtslage der Magnetnadel = 238,5.

| $x-y$ | $x+y$ | $x-y$ |
|---|---|---|
| 165,5 | 129,0 | 163,5 |
| 161,0 | 135,0 | 162,5. |
| 162,0 | 128,0 | |
| | 137,5 | |
| | 128,5 | |
| | Mittel 131,6. | |

Mittel der ersten und letzten Beobachtungen = 162,9.

Hieraus erhält man: $x+y=106{,}9$; $x-y=75{,}6$; $x=91{,}3$; $y=15{,}7$ und $\frac{x}{y}=5{,}815$.

Die elektromotorische Kraft ist also in diesem Falle = der von 58,15 Elementen, und ihr Grenzwerth = der von 54,14 Elementen.

*Versuch* 24. Der Abstand der Messingkugeln 0,5 Millm. Funkenbildung. Gleichgewichtslage der Magnetnadel = 238,7.

| $x-y$ | $x+y$ | $x-y$ |
|---|---|---|
| 224,0 | 206,5 | 218,0 |
| 223,5 | 203,0 | 219,0. |
| | 209,0 | |
| | Mittel 206,2 | |

Das Mittel für $x-y$ wird 221,1.

Hieraus erhält man: $x+y=32{,}5$; $x-y=17{,}6$; $x=25{,}02$; $y=7{,}45$ und $\frac{x}{y}=3{,}36$.

Folglich ist die elektromotorische Kraft = 33,6, und ihr Grenzwerth = der von 25,2 Bunsen'schen Elementen.

Die elektromotorische Kraft in dem elektrischen Funken erscheint unerwartet grofs, wenn man sie mit der elektrischen Kraft in dem galvanischen Lichtbogen vergleicht. Nach einer frühern Bestimmung war diese letztere, wenn die Pole aus Messing bestanden, ungefähr gleich der von 15 Elementen; aber in dem elektrischen Funken kann dieselbe nach dem Obenstehenden auf die von 50 bis 60 Elementen steigen; und doch scheint das Zerreifsen der Pole im Lichtbogen bedeutend stärker zu seyn als in dem Funken.

Zwei Umstände müssen jedoch hiebei in Betracht gezogen werden: Erstens ist der galvanische Lichtbogen continuirlich, der Funken aber discontinuirlich. Die Dauer des Funkens ist, wie bekannt, von mehreren Umständen abhängig. Unter den Verhältnissen, die bei den vorhergehenden Versuchen stattfanden, dürfte dieselbe nicht zu mehr als 0,0001 einer Secunde angenommen werden können. Die Anzahl der Funken, welche in jeder Secunde übersprangen, ging gewifs nicht über 10. Mit dieser Annahme kommt man zu dem Schlusse, dafs das Ueberspringen der Funken von einem Pole zum andern nicht mehr als 0,001 der Zeit einnimmt, in welcher die Maschine in Thätigkeit ist. Ueberdiefs mufs man hiebei bedenken, dafs jeder Funke für sich, wie Feddersen gezeigt hat, öfters kein zusammenhängendes Ganzes bildet, sondern aus einer Menge Partial-Funken besteht. Um die mechanische Wirksamkeit des Lichtbogens

und die des Funkenstromes hinsichtlich des Zerreifsens der Polflächen zu vergleichen, mufs man also, nach diesen Annahmen, zuerst die des letzteren mit 1000 multipliciren; — und es ist wahrscheinlich, dafs in der Wirklichkeit eine noch gröfsere Multiplicationszahl genommen werden mufs. Zweitens haben die metallischen Polflächen im Lichtbogen eine so hohe Temperatur, dafs sie oft ihrem Schmelzpunkte nahe sind, wogegen die im Funken unbedeutend wärmer sind als das sie umgebende Mittel. Das Zerreifsen erfordert deshalb in dem letzteren Falle mehr Arbeit als in dem ersteren. Zieht man diese Umstände in Erwägung, so erweiset sich der Unterschied zwischen der mechanischen Arbeit im Lichtbogen und der im Funken ganz anders als man beim ersten Anblicke hätte denken können.

5. Bei den vorstehenden Versuchen zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft war der Abstand zwischen den Kugeln *b* und *d* unverändert derselbe. Um zu bestimmen, welchen Einfluſs eine Veränderung dieses Abstandes hervorbingen könne, wurden nachstehende Versuche ausgeführt.

*Versuch* 25. Die Batterie bestand auch diefsmal aus 10 Bunsen'schen Elementen. Der Abstand zwischen den Kugeln *b* und *d* ungefähr 8 Millm. Funkenbildung zwischen den Kugeln *f* und *g*. Gleichgewichtslage der Magnetnadel = 231,7.

| $x-y$ | $x+y$ | $x-y$ |
|---|---|---|
| 150,0 | 111,5 | 158,0 |
| 150,5 | 106,0 | 153,0. |
| | 101,0 | |
| | 113,0 | |
| | Mittel 107,9 | |

Mittel für $x-y=152{,}2$.

Hieraus erhält man: $x+y=133{,}8$; $x-y=78{,}8$; $x=101{,}3$; $y=22{,}5$ und $\frac{x}{y}=4{,}50$.

Die elektromotorische Kraft wird also = der von 45 Elementen.

*Versuch* 26. Der Abstand zwischen den Kugeln *b* und *d* ungefähr 16 Millm. Uebrigens alles unverändert. Die Gleichgewichtslage der Magnetnadel = 231,0.

| $x-y$ | $x+y$ | $x-y$ |
|---|---|---|
| 190,5 | 167,0 | 185,5 |
| 188,5 | 164,0 | 189,0. |
| | 160,0 | |
| | Mittel 163,7 | |

Mittel für $x-y=188{,}4$.

Hieraus erhält man: $x+y=67{,}3$; $x-y=42{,}6$; $x=54{,}95$; $y=12{,}35$ und $\frac{x}{y}=4{,}45$.

Die elektromotorische Kraft wird also nun = der von 44,5 Elementen, oder ungefähr dasselbe wie vorher.

Aus den beiden letzten Versuchen geht hervor, dafs die elektromotorische Kraft unabhängig ist von dem Abstande zwischen den Kugeln *b* und *d*. Wie leicht einzusehen, repräsentirt *y* das Leitungsvermögen in der ganzen Bahn; und dieses beruht hauptsächlich auf dem Leitungsvermögen in den Funken bei *f* und *g* und auf der Anzahl derselben. Im Versuche 25 wurde *y* beinahe doppelt so grofs wie im Versuche 26. Diefs ist jedoch leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dafs die Funken im ersteren Falle viel rascher aufeinander folgten als im letzteren.

Der Gegenstand, den ich zu behandeln unternommen habe, ist durch die angeführten Versuche keineswegs vollkommen erschöpft worden. Mehrere Fragen, die im nächsten Zusammenhange damit stehen, erfordern eine wiederholte Untersuchung. Erst nachdem diese Fragen beantwortet sind, läfst sich bestimmen, ob die gefundene elektromotorische Kraft möglicherweise in Zukunft eine praktische Anwendung finden könne.

## II. *Ueber die Capillaritäts-Constanten fester Körper; von G. Quincke.*

(Aus d. Monatsbericht d. Akad. 1868 Febr.)

Die Erscheinungen an capillaren Oberflächen von Flüssigkeiten lassen sich bekanntlich eben so wohl ableiten aus sogenannten Molecularkräften, d. h. aus anziehenden Kräften, die die kleinsten Theilchen der wirkenden Körper auf einander in unmerklicher Entfernung ausüben, als auch durch eine Spannung erklären, welche in der Oberfläche der Flüssigkeit wie in einer gespannten Membran vorhanden ist, und an allen Stellen dieser Oberfläche denselben Werth hat, wenn die Flüssigkeit von demselben Körper begränzt ist.

Mag sich auch die erstere Art der Behandlung für genauere mathematische Betrachtungen besser eignen, wie sie Laplace[1]), Poisson[2]) und wenn man will, auch Gaufs[3]) angestellt haben, welcher letztere im Grunde genommen beide Arten der Behandlung vereinigt, so hat die zweite Art der Betrachtung den Vorzug, einen bestimmten physikalischen Begriff anstatt der immerhin unbekannten Molecularkräfte oder Molecularfunctionen einzuführen. Mit ihrer Hülfe hat auch zuerst im Jahre 1804 Thomas Young[4]) durch Ausbildung der Segner'schen Theorie[5]) die drei Hauptsätze der Capillarität gefunden. In neuerer Zeit haben die Herren G. Hagen[6]) und Plateau[7]) wiederholt auf die Spannung der Flüssigkeitsoberflächen aufmerksam

1) Laplace, *mécanique céleste. IV. p.* 389. 1805.
2) Poisson, *nouvelle théorie de l'action capillaire.* 1831.
3) Gaufs, *principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrii.* 1830.
4) *Phil. trans.* 1804, auch Young, *lect. on. nat. phil. II, p.* 649.
5) *Comment. Soc. Gott. I. p.* 301. 1751.
6) Abhandl. der Berl. Akad. 1845 und 1846.
7) *Mém. de l'acad. de Belgique* XXXIII. 1861.

gemacht, und sind die von letzterem [1]) sowie von Hrn. van der Menssbrugghe [2]) beschriebenen Versuche mit dünnen Flüssigkeitsmembranen besonders geeignet, diese Spannung in der Oberfläche der Flüssigkeiten zur Anschauung zu bringen.

Thomas Young hat zunächst gezeigt, dafs die zwischen den Theilchen einer Flüssigkeit auftretenden anziehenden Kräfte eine Zunahme der Dichtigkeit an der Oberfläche der Flüssigkeit und gleichzeitig eine Spannung erzeugen in der freien Oberfläche der Flüssigkeit, wo diese an den luftleeren Raum gränzt. Er hat dann diese Betrachtungen weiter auf die anderen Theile der Flüssigkeitsoberfläche ausgedehnt, welche durch andere Flüssigkeiten oder feste Körper begränzt sind, und hat nachgewiesen, dafs hier ebenfalls für alle Punkte derselben Grenzfläche constante Spannung auftreten mufs, die jedoch kleiner als in der freien Oberfläche der Flüssigkeit ist.

Seine Anschauung bleibt der aufserordentlichen Kürze wegen oft dunkel [3]) und hat sich auch im Laufe der Jahre geändert, da er zeitweise den Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen Substanzen allein in der verschiedenen Dichtigkeit derselben sieht.

Mag man nun ausgehen, von welcher Art der Betrachtung man will, immer wird man darauf hingewiesen, dafs die *Erscheinungen der Capillarität nicht blofs bei Flüssigkeiten, sondern auch bei festen Körpern auftreten müssen, insofern diese nicht absolut starr sind und eine Verschiebung der kleinsten Theilchen zulassen.* Der Verfasser ist auf dieses Princip ursprünglich durch die Beobachtung geführt worden, dafs geschmolzene Substanzen, wie Kitt oder Glas, die in weichem Zustande eine Gleichgewichtsoberfläche haben bilden können, eine unverhältnifsmäfsig grofse Festigkeit zeigen, und es scheint in der That, als ob man

1) *ib. XVI., XXIII., XXX., XXXI., XXXIII., XXXVI.* 1842—1866.

2) *Bull. de l'acad. roy. de Belgique XXII. No.* 11. 1866.

3) Young, *miscellan. works I. p.* 455 *sqq.* und *p.* 463. 1816.

eine Reihe auffallender Erscheinungen ungezwungen erklären kann durch die Annahme einer Spannung in der Oberfläche fester Körper, mag diese eine freie Oberfläche seyn, d. h. an Luft gränzen, oder mag sie die gemeinschaftliche Grenzfläche eines anderen festen oder flüssigen Körpers seyn.

Ist die freie Oberfläche eines festen Körpers dieselbe, wie die einer Flüssigkeit, auf welche dieselben äufseren Kräfte wirken, so kommt der freien Oberfläche desselben eine bestimmte Festigkeit zu, gemessen durch den auf die Längeneinheit der Oberfläche ausgeübten Zug.

Die Festigkeit runder Metalldrähte mufs sich daher durch zwei Glieder ausdrücken lassen, deren erstes proportional dem Querschnitt und deren zweites proportional der Peripherie des Drahtes ist. Der Verfasser wurde, als er Versuche zur experimentellen Bestätigung dieses Gesetzes anstellen wollte, zufällig auf eine wie es scheint wenig bekannte Abhandlung des Hrn. Karmarsch[1]) aufmerksam, der durch zahlreiche Versuche rein empirisch zu genau demselben Gesetz für die Festigkeit der Metalldrähte gekommen ist, das der Verfasser, ohne diese Versuche zu kennen, durch theoretische Betrachtungen gefunden hatte.

Hr. Karmarsch setzt die Festigkeit der Metalldrähte

$$F = aD^2 + bD \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo $D$ den Durchmesser des Drahtes und $a$ und $b$ Constante bedeuten. Die Gültigkeit dieses Ausdrucks (1) ist nachgewiesen bei Drähten aus den verschiedensten Bezugquellen von Gold, Stahl, Eisen, Neusilber, Silber, Messing, Kupfer, Platin und Zink, sowohl in ausgeglühtem wie in nicht geglühtem Zustande. Die Abweichung der beobachteten Festigkeiten von derjenigen, die mit Hülfe der aus sämmtlichen Beobachtungen abgeleiteten Werthe von $a$ und $b$ gefunden worden, beträgt, abgesehen von vereinzelten Ausnahmen, nur wenige Procent, und kann überraschend genannt werden, wenn man die möglichen Fehlerquellen

1) Mittheilungen des Gew.-Ver. für Hannover. 1858. 138—155.

und die Schwierigkeiten bedenkt, bei ähnlichen Bestimmungen an Flüssigkeiten constante Resultate zu erhalten.

Da die Formel für geglühte Drähte gilt, so kann man nach Ansicht des Verfassers den Grund derselben nicht wie Hr. Karmarsch gethan, darin sehen, dafs das Metall zunächst an der Oberfläche vermöge des Druckes in den Ziehlöchern verdichtet und in der Textur vortheilhaft verändert wird. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, dafs die Dichtigkeits-Zunahme des Metalls eine Zunahme jener Constanten $a$ und $b$ zur Folge hat. Im Gegentheil läfst die Theorie vorhersehen, dafs diese Zunahme für die Constante $b$ gröfser als für $a$ seyn mufs, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Hr. Karmarsch giebt die Dicke der Drähte in Millimetern, die Festigkeit in Zollpfunden (halben Kilogrammen). Setzt man die Festigkeit $f$ in Grammen für Drähte vom Halbmesser $r$ in Millimetern, oder

$$f = \alpha . 2\pi r + \beta . \pi r^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

so ist

$$\alpha = \frac{b}{\pi} 500 \qquad \beta = \alpha . \frac{4}{\pi} 500$$

und die Werthe der Constanten $\alpha$ und $\beta$ lassen sich dann leicht aus den von Herrn Karmarsch gegebenen Werthen von $a$ und $b$ berechnen. Für einige Metalle sind im Folgenden die so berechneten Werthe von $\alpha$ zusammengestellt, wo $\alpha$ die Capillaritätsconstante der festen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur (15°) bedeutet und den auf $1^{mm}$ der Oberfläche (Peripherie) ausgeübten Zug mifst. Die angegebenen Zahlen lassen sich leicht vergleichen mit den gewöhnlichen Capillaritäts-Constanten von Flüssigkeiten, welche man in Milligrammen anzugeben pflegt. (Vergl. Fortschritte der Physik. 1863. XIX. S. 68—74 oder die Tafel am Schlufs dieser Mittheilung).

Capillaritäts-Constante $\alpha$ der festen Metalle.

| | Hart gezogen | Ausgeglüht |
|---|---|---|
| Eisen | 5731$^{gr}$ | 1592$^{gr}$ |
| Platin | 3025 | 2388 |
| Kupfer | 2388 | 0 |
| Silber | 2388 | 478 |
| Gold | 1592 | 478 |
| Zink | 557 | — |
| Stahl | 6685 | 955 |
| Neusilber | 6685 | 1114 |
| Silber (12löth.) | 5253 | 2547 |
| Gold (14kar.) | 3661 | 2228 |
| Messing (Draht) | 2547 | 1751 |
| » (Saiten) | 1751 | 637 |

Die so gefundenen Werthe der Capillaritätsconstanten der festen Metalle in ungeglühtem Zustande sind freilich sehr grofs, verglichen mit den Capillaritätsconstanten von Flüssigkeiten wie Wasser ($0^{gr},008$) oder Quecksilber ($\alpha = 0^{gr},055$). Jedoch hat schon Laplace bemerkt, dafs diese Constanten mit dem Quadrate der Dichtigkeit wachsen müssen, wenn die Anziehungsfunction dieselbe bleibt, und es ist sogar möglich, dafs, wenn nicht eine sprungweise, doch eine sehr schnelle Zunahme der Capillaritätsconstante in der Nähe des Erstarrungspunktes der Körper auftritt, in ähnlicher Weise, wie Dichtigkeit oder elektrische Leitungsfähigkeit eine plötzliche Aenderung erfahren. Die Erfahrung hat auch eine Zunahme der Capillaritätsconstante mit sinkender Temperatur für Wasser und andere Flüssigkeiten nachgewiesen. Durch besondere Versuche hat sich der Verfasser überzeugt, dafs auch beim Quecksilber eine solche Zunahme stattfindet, in Widerspruch mit der Angabe von Hrn. Frankenheim.[1])

In der Nähe des Schmelzpunktes haben die Capillaritätsconstanten der flüssigen Metalle, wie weiter unten gezeigt werden wird, vergleichbare Werthe. Es müssen also Me-

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 26 1848.

talle mit hohem Schmelzpunkt, abgesehen von sonstigen Verschiedenheiten für gewöhnliche Temperatur, einen hohen Werth der Capillaritätsconstante zeigen, wie diefs auch aus jener Tabelle erhellt.

Da sich die Flüssigkeitsschicht in der Nähe der freien Oberfläche wie eine gespannte Membran verhält, so wird die Oberfläche äufseren Eindrücken einen um so gröfseren Widerstand entgegensetzen, je gröfser die Capillaritätsconstante $\alpha$ ist. Die Metalle müssen sich also nach dem Werth von $\alpha$ in derselben Reihe ordnen, wie wenn man sie nach ihrer Härte folgen läfst. In der That geben die Versuche des Hrn. Karmarsch[1]) oder Calvert und Johnson[2]) über die Härte der Metalle Werthe, die dieser Beziehung so genau entsprechen, wie man es bei derartigen Bestimmungen erwarten kann. Uebrigens hat schon Hr. Karmarsch a. a. O. hervorgehoben, dafs die Reihenfolge der ausgeglühten Metalle, mag man sie nach ihrer Härte oder ihrer Festigkeit ordnen, dieselbe ist.

Man könnte nun meinen, dafs Drähte von demselben Querschnitt mit gröfserer Oberfläche eine gröfsere Festigkeit zeigen müfsten. Der Verfasser hat in dieser Beziehung Versuche mit runden und plattgewalzten Silberdrähten oder (plattirten) Kupferdrähten angestellt und gefunden, dafs die Festigkeit bei dem plattgewalzten Draht nahe dieselbe, wie bei dem runden Draht von gleichem Querschnitt und gleichem Material ist. Dabei ist einmal zu berücksichtigen, dafs aufser der Dichtigkeit auch der Zusammenhang der Drahtoberfläche beim Plattwalzen, wie eine genauere mikroskopische Besichtigung lehrt, verändert wird, und der Draht Risse bekommt, wie ein flach gemangelter Teig. Ferner ist die Oberfläche eines solchen plattgewalzten Drahtes keine Gleichgewichtsoberfläche und andere Kräfte (die schwere Verschiebbarkeit der Theilchen) lassen die von den capillaren Kräften angestrebte Gleichgewichtsoberfläche nicht zu

1) Mitth. d. Gew.-Vereins für Hannover 1858, S. 178.

2) ib. S. 185 aus den *Mem. of the litt. and phil. soc. t. XV, p.* 113 bis 121, 1858.

Stande kommen. In den verschiedenen Theilen der wirklich vorhandenen Oberfläche wird also verschiedene Spannung herrschen. Da der Querschnitt des plattgewalzten Drahtes aufserdem sehr unregelmäfsig ist, so würde eine genauere Rechnung erst Interesse haben, wenn man im Stande wäre, Versuche mit gezogenen Drähten von elliptischem und kreisförmigem Querschnitt vergleichen zu können.

Goldblatt oder Silberblatt hat keine zusammenhängende Oberfläche, sondern ist durchlöchert. Sonst müfste die Festigkeit eines Stückes Goldblatt viel gröfser seyn, nach den Versuchen des Hrn. Karmarsch, als die tägliche Erfahrung uns lehrt. Sorgt man dafür, dafs diese Löcher fehlen oder in geringer Anzahl vorhanden sind, so ist die Festigkeit sehr grofs. Der Verfasser hat auf chemischem Wege dünne Platin-, Silber- oder Goldschichten auf ebenen Glasflächen abgelagert und ist erstaunt über die Festigkeit, welche Schichten von $0^{mm},001$ Dicke zeigten. Ein passend geformtes Stahlstück hobelt förmliche Spähne aus einer solchen Schicht. Kupfer auf der Silberschicht metallisch niedergeschlagen, giebt mit dem Silber zusammen ebenfalls eine sehr feste Metall-Membran. Beim Abziehen vom Glase wird die an Luft gränzende Seite der Metall-Membran concav, die am Glase gelegene convex. Der Verfasser hält es für sehr wahrscheinlich, dafs hauptsächlich die Spannung der freien Metalloberfläche, die der Theorie nach gröfser als die an der Gränze des Glases seyn mufs, diese Krümmung hervorruft. Ein Metall mit grofser Capillaritätsconstante wie Platin haftet deshalb nicht auf Glasflächen, wenn es bei niedriger Temperatur auf denselben abgelagert wird, sondern bekommt Risse, und blättert ab. Erst wenn durch starke Erhitzung die Oberflächen-Spannung vermindert ist, haftet das Metall fester. Vergröfsert man durch den Druck des Polirens die Dichtigkeit und also auch die capillare Spannung der freien Metalloberfläche, so lösen sich Metallschichten vom Glase ab, die sonst an demselben noch fest haften. Messende Versuche über die Festigkeit solcher dünnen Metallschichten sind vom Verfasser nicht angestellt worden

wegen der Schwierigkeit dieselben zu befestigen und zu belasten.

Bringt man dünne Metalllamellen wie Goldblatt auf höhere Temperatur, wodurch die Beweglichkeit der einzelnen Theilchen erhöht wird, so ziehen sich dieselben vermöge der Oberflächen-Spannung zusammen, ähnlich wie Flüssigkeitstropfen aus einer dünnen Flüssigkeitsschicht sich bilden, und die Poren der dünnen Metalllamelle werden gröfser. Diefs erklärt die von Faraday[1]) an dünnen Metalllamellen beobachteten Erscheinungen. Das oben angegebene Princip, dafs auch in der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier fester Körper eine capillare Spannung vorhanden ist, läfst noch einige andere bekannte und bisher unerklärte Erscheinungen vorhersehen.

Zwei Adhäsionsplatten haften um so fester an einander, je dünner die Flüssigkeitsschicht zwischen beiden ist. Ebenso haften zwei feste Körper um so fester an einander, je dünner die Kitt- oder Leimschicht zwischen denselben.

Die Festigkeit des damascirten Stahls oder gewalzten Eisens beruht darauf, dafs durch die Fabrikation für die Herstellung einer ungeheuren capillaren Oberfläche, der Berührungsfläche heterogener Substanzen, gesorgt wird. Verschiedene Eisensorten werden in Packeten übereinander gelegt, und durch Walzen und Zusammenschweifsen verbunden; ja es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sie dabei durch eine äufserst dünne Oxyd- oder Schlackenschicht getrennt bleiben. Zwischen dem Schweifsen immer von Neuem erhitzt, können die weichen Massen ihre gemeinschaftliche Oberfläche so anordnen, dafs die capillare Spannung in denselben constant wird und den Maximalwerth erreicht, der der gemeinschaftlichen Gränze der beiden sich berührenden Körper zukommt.

Aendert sich diese Anordnung, etwa durch Kräfte der Krystallisation oder dergleichen, ändert sich das sehnige Gefüge in ein krystallinisches um, so mufs die Festigkeit eine sehr viel geringere werden.

1) *Phil. trans.* 1857, *p.* 145 auch Faraday *exper. res. t. IV, p.* 401 *sqq.*

Beim Drahtziehen schieben sich Hohlcylinder aus verschieden dichtem Metall übereinander. Die durch das Ziehen erregte Wärme trägt dazu bei, die Metalltheilchen leichter verschiebbar zu machen, so dafs an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier solcher Hohlcylinder die capillare Spannung ein Maximum wird. Die Festigkeit hart gezogener Drähte mufs also gröfser als die geglühter Drähte seyn. Bei physikalischen Gemengen heterogener Substanzen (Legirungen, Stahl) mufs das Ziehen der Drähte noch mehr, wie bei den homogenen Metallen eine Bildung capillarer Oberflächen begünstigen, so dafs bei diesen auch die Abnahme der Capillaritätsconstante durch Glühen am auffallendsten ist. Alles diefs ist in Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Die grofse Festigkeit der Körper, die aus dünnen Röhrensystemen aufgebaut sind, wie die Knochen, die Festigkeit von organischen Substanzen, die aus einzelnen Zellen bestehen, mit grofser capillarer Oberfläche, findet in dieser capillaren Spannung ihre Erklärung. Haben sich diese festen Substanzen aus ursprünglich weichen Massen gebildet, so ist auch beim Festwerden derselben in der ganzen capillaren Oberfläche eine constante Spannung vorhanden gewesen so grofs, wie sie unter den gegebenen Verhältnissen möglich war. Die Aenderungen, welche diese Oberflächen-Spannung später durch Aenderungen der Temperatur oder der Gestalt der Oberfläche erleidet, werden im Allgemeinen nur gering in Vergleich mit dem ganzen beim Erstarren vorhandenen Werth seyn.

Die in neuester Zeit bei Gradmessungen bemerkte Veränderlichkeit der Maafsstäbe, die von Hrn. Baeyer[1]) nachgewiesen, dürfte in der üblichen prismatischen Form derselben, die der Gleichgewichtsoberfläche so wenig entspricht, zum Theil ihren Grund haben. Bei Kugeln und zwar ebenso wohl bei Voll- wie bei Hohlkugeln sind Veränderungen dieser Art am wenigsten zu besorgen.

Die Schwierigkeit, den hergebrachten Vorstellungen entgegen, in der Nähe der Oberfläche fester Körper Kräfte

1) Berl. Monatsber. 1867, S. 1.

anzunehmen, die von der Gestalt der Oberfläche abhängen, ist in der That nicht so grofs, wie sie beim ersten Anblick scheinen mag. Umlagerungen der Molecüle sogenannter fester Körper sind seit lange bekannt. Die Plasticität des Eises [1]), die Erscheinungen der Regelation [2]), die Versuche von Hrn. Tresca [3]) über den Ausflufs fester Körper, das verschiedene physikalische Verhalten desselben Stoffes, mag er in krystallinischem oder anderem (colloidalen) Zustande vorkommen, deuten auf eine mehr oder minder hervortretende Gemeinsamkeit der Eigenschaften fester und flüssiger Körper.

Eine strenge theoretische Behandlung der Capillar-Erscheinungen fester Körper wird dadurch sehr erschwert, dafs die Oberflächen oft keine Gleichgewichtsoberflächen sind, wie bei Flüssigkeiten, dafs man aber ebenso wie bei diesen über die Natur der wirkenden Molecularkräfte und die Entfernung, in welcher diese Kräfte noch wirken, in Unkenntnifs ist.

Der Verfasser hat aus diesem Grunde auch vor der Hand seine Untersuchungen wieder auf wirkliche Flüssigkeiten gerichtet, und die Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper, besonders der Metalle, von denen man bisher so gut wie gar nichts wufste, zu bestimmen gesucht. Seine Erwartung, dafs die Capillaritätsconstanten der Metalle in der Nähe ihres Erstarrungspunktes vergleichbare Werthe ergeben müfsten, hat sich dabei bestätigt. Freilich müssen, der Natur der Sache nach, diese Bestimmungen noch gröfsere Schwankungen zeigen, und noch mehr als Annäherungen der wirklichen Werthe betrachtet werden, als dieſs schon bei Bestimmungen an Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur wie Quecksilber, Wasser, Alkohol usw. der Fall ist.

Die edlen Metalle wurden in Form vertikaler Drähte in einer Flamme von möglichst niedriger Temperatur ge-

1) *Forbes*, *Phil. trans.* 1846, *p.* 143. *Tyndall*, *Phil. trans.* 1857 *p.* 327.

2) *Faraday*, *Phil. Mag. t. XVII*, *p.* 162, 1859, *t. XXI*, *p.* 146.

3) *Compt. rend. t. LIX*, p. 754. 1864. *t. LX*, *p.* 398 und *p.* 1226. 1865.

schmolzen, bis der daran hängende Tropfen abfiel. Vernachlässigt man die geringe Menge der an dem dünnen Draht zurückbleibenden geschmolzenen Metallmasse, so ist das Gewicht $P$ des abfallenden Tropfens das gröfste Gewicht, welches die geschmolzene vertikale Metallmasse zu tragen vermag oder

$$P = \alpha . 2r\pi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

wo $2r$ der Durchmesser des Drahtes in Millimetern, $\alpha$ die Capillaritätsconstante des betreffenden geschmolzenen Metalls.

Wie Drähte wurden auch Glasfäden behandelt, die vor der Glasbläserlampe aus demselben Glasstab gezogen waren.

Als Flamme wurde gewöhnlich eine kleine Leuchtgasflamme von höchstens $10^{mm}$ Höhe und $3^{mm}$ Durchmesser benutzt. Nur beim Platin wurde ein Strom Sauerstoffgas aus einer gewöhnlichen Löthrohrspitze in die Flamme geleitet. Besondere Versuche mit Golddraht haben den Verfasser überzeugt, dafs Flammen höherer Temperatur verhältnifsmäfsig nur wenig kleinere Tropfen geben, weil die höchste Schicht der Tropfenoberfläche an festes Metall gränzt, ihre Temperatur also nahezu der Schmelzpunkt des Metalls seyn mufs. Bei dicken Drähten kann sich der Einflufs der höheren Temperatur der Flamme am wenigsten geltend machen, und geben diese daher im Allgemeinen auch die gröfsten Werthe der Constanten $\alpha$. Bei der beschriebenen Anordnung des Versuches scheinen dem Verfasser die gröfsten Werthe von $\alpha$ auch die zuverlässigsten zu seyn.

Zur Bestätigung der durch Gl. 3 ausgedrückten Relation folgen hier Messungen an einer Reihe von Platindrähten.

| Durchmesser des Drahtes $2r$ | Gewicht der Tropfen $P$ | Capillaritätsconstante $\alpha$ |
|---|---|---|
| $^{mm}$ | $^{gr}$ | $^{mgr}$ |
| 0,5675 | 0,2912 | 163 |
| 0,3689 | 0,2055 | 177,4 |
| 0,1921 | 0,0996 | 165,1 |
| 0,0993 | 0,0530 | 169,8 |
| 0,0767 | 0,0410 | 169,9 |
| | | Mittel 169,04 |

Die unedlen Metalle tropften aus einem Glastrichter, der unten in eine vertikale Röhre vom Durchmesser $2r$ im Lichten endete. Die Tropfengröfse ist dann ebenfalls durch die Gl. 3 bestimmt, jedoch ist es viel schwerer als bei dem oben beschriebenen Verfahren, übereinstimmende Resultate zu erhalten, selbst wenn man die die Tropfengröfse bedingende Zuflufsgeschwindigkeit des geschmolzenen Metalls möglichst klein macht.

Die vom Verfasser in der angegebenen Weise bestimmten Capillaritätsconstanten $\alpha$ der geschmolzenen Substanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und zur Vergleichung die auf anderem Wege gefundenen Werthe für Quecksilber[1]) und Wasser[2]) beigefügt. Die Werthe von $\alpha$ sind in Milligrammen angegeben. Die von Poisson mit $a$ bezeichnete Constante, die Steighöhe der Flüssigkeit an einer benetzten vertikalen Wand läfst sich mit Hülfe der Gleichung

$$\alpha = \frac{a^2}{2}\sigma$$

leicht berechnen, wo $\sigma$ das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit verglichen mit Wasser bedeutet.

| Substanz | Capillaritäts-constante $\alpha$ mgr | Schmelzpunkt |
|---|---|---|
| Platin | 169,04 | $>1600^0$ |
| Gold | 100,22 | 1200 |
| Zinn | 59,85 | 230 |
| Blei | (56,14) | 330 |
| Quecksilber | 55,21 | — 40 |
| Silber | 40,94 | 100 |
| Glas | 18,09 | (1100?) |
| Wasser | 8 | $0^0$ |

1) Diese Ann. Bd. 105 (1858) S. 33.
2) Fortschritte d. Physik Bd. XXI (1867) S. 108.

## III. *Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze; von C. Rammelsberg.*

Es war im J. 1833, als Magnus und Ammermüller[1]) die Ueberjodsäure entdeckten und die Salze des Kaliums, Natriums und Silbers sorgfältig untersuchten. Der Ausgangspunkt ihrer Versuche war das Verhalten des jodsauren Natrons gegen Chlor bei Anwesenheit freier Basis, wobei ein fast unlösliches Natronsalz (halb-überjodsaures Natron) entsteht.

Die Entdecker lehrten zwei Salzreihen bei den genannten einwerthigen Metallen kennen, die nach der älteren Beziehungsweise

$$RO.JO^7 \text{ und } (RO)^2.JO^7$$

sind, und welche sie als neutrale und basische unterschieden.

Die Existenz einer der Ueberchlorsäure analogen Oxysäure des Jods war also nachgewiesen, eines neuen Gliedes der Gruppe, welche auch die Uebermangansäure enthält, und deren Anhydride 7 At. Sauerstoff enthalten.

Bei Gelegenheit einer Monographie der jodsauren Salze, welche einige Jahre später erschien[2]), zeigte ich, dafs jodsaures Kali in der Hitze unter keinerlei Umständen überjodsaures Kali bildet; allein ich fand, dafs jodsaurer Baryt, Strontian und Kalk beim Glühen unter Verlust von Sauerstoff und Jod sich in basisch überjodsaure Salze verwandeln, welche in der Glühhitze beständig sind, und als fünftel-basische Salze, $(RO)^5.JO^7$, bezeichnet werden müssen. Zugleich beschrieb ich die Bildung des betreffenden Barytsalzes aus Jodbaryum und Baryumsuperoxyd. Diese Erfahrungen veranlafsten weitere Versuche mit Hyperjodaten, welche jedoch damals unvollendet blieben.

Auf Liebig's Veranlassung hat Bengiesser[3]) die Dar-

1) Diese Ann. Bd. 28, S. 514.
2) Ebendas. Bd. 44, S. 545.
3) Ann. d. Pharm. Bd. 17, S. 254.

stellung der Säure und einige ihrer Eigenschaften zum Gegenstand von Versuchen gemacht.

Im J. 1852 publicirte Langlois[1]) eine Arbeit über unseren Gegenstand, oder vielmehr vereinzelte Angaben über die Zusammensetzung der Salze von Ammoniak, der Erden, Magnesia, Zink, Blei und Kupfer, wobei er weitere drittel- und viertel-basische Salze fand. Diese Arbeit würde unsere Kenntnisse wesentlich gefördert haben, wenn sie den von den Entdeckern der Ueberjodsäure vorgezeichneten Weg verfolgt und die verschiedenen Sättigungsstufen, die aus der nämlichen Basis hervorgehen, genau untersucht hätte. Die Zusammensetzung der krystallisirten Säure selbst hat Langlois richtig bestimmt, allein seine Annahme, die Säure sey fünfbasisch, ihre Salze enthielten 5 At. Basis, die in der Regel theilweise durch basisches Wasser vertreten seyen, beruht nicht auf Versuchen und ignorirt gerade die wichtigsten Salze, nämlich die wasserfreien $RO.JO^7$ und $(RO)^2.JO^7$.

Es sind theoretische Erwägungen, welche mich bewogen, das Studium der überjodsauren Salze wieder aufzunehmen, die Frage nämlich: welche Beziehung hat eine in concreter Form darstellbare Säure zu den verschiedenen Sättigungsstufen, welche sie mit den Basen bildet. Die Ueberjodsäure schien für diesen Zweck sehr geeignet, und manche ihrer Salze bieten überdiefs durch ihre Krystallform ein grofses Interesse dar, insofern sie das Gebiet der isomorphen Körper thatsächlich erweitern.

Um eine bestimmte Nomenklatur für die einzelnen Salzreihen zu haben, nenne ich die Salze

$$\dot{R}JO^4 \text{ oder } \ddot{R}J^2O^8$$

*normale* oder *einfach* überjodsaure Salze, was durchaus nicht die Meinung, das Mol. der Säure sey $HJO^4$, einschliefsen soll. Diese stets sauer reagirenden Salze stehen gleichsam an der Spitze. Ihnen reihen sich die Salze

1) *Ann. Chim. Phys. T. XXXIV.* — Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, S. 36.

$\dot{R}^4J^2O^9$ oder $\ddot{R}^2J^2O^9$

als *halb*-überjodsaure Salze an, welche nicht selten auch noch bei Gegenwart freier Säuren (wegen ihrer Schwerlöslichkeit) oder durch Wirkung des Wassers auf die normalen Salze entstehen. Von den noch basischeren wird bei den einzelnen Metallen die Rede seyn.

## Salze von Kalium.

### Normales überjodsaures Kali. $KJO^4$.

Beim Einleiten von Chlor in eine mit Kaliumhydroxyd versetzte heifse Auflösung von jodsaurem Kali krystallisirt gewöhnlich schon ein Theil des Salzes, ein anderer beim Verdampfen der Mutterlauge.

Selten sind die Krystalle dieser schwerlöslichen Verbindung für Messungen geeignet. In diesem Fall beobachtet man, dafs ihre Form ganz mit der zuerst von Mitscherlich, sodann kürzlich von Groth [1]) beschriebenen des überchlorsauren Kalis übereinstimmt. *Beide Salze sind in der That isomorph.* Es sind Combinationen des ersten Paars $p$ und des dritten $r$ mit der Endfläche $c$, an welchen $r$ und $c$ vorherrschen. Es ist

| | | | | $KClO^4$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Berechnet | Beobachtet | Mitscherlich | Groth |
| $p:p$ | an $a$ = | | *103° 44 | 103° 58′ | 103° 58′ |
| | » $b$ = | 76° 16′ | 76 10 | | |
| $r:r$ | an $c$ = | | *100 44 | 101 19 | 101 22 |
| | » $a$ = | 79 16 | 79 10 | | |
| $c:r$ | = | 140 22 | 140 22 | | |
| $p:r$ | = | 120 7 | | | |

Eine schmale Abstumpfung der Kanten $pr$ scheint einem Rhombenoktaëder $\frac{1}{2}a:b:c$ anzugehören.

Nach den Messungen ist das Axenverhältnifs $a:b:c$

bei $KJO^4$ = 0,78504 : 1 : 0,65021

» $KClO^4$ = 0,7817 : 1 : 0,6408 (Mitscherlich).

Die Krystalle sind sehr klein, aber glatt und glänzend.

1) Diese Ann. Bd. 133, S. 194.

Sie lösen sich in 290 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auf. Die Auflösung reagirt sauer.

Magnus und Ammermüller erhielten durch Erhitzen

| | |
|---|---|
| Jodkalium | 72,950 |
| Sauerstoff | 27,134 |
| | 100,084 |

und Langlois giebt 71,95 Jodkalium an.

Berechnet.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| K | = 39 | = 16,95 | } 72,17 | |
| J | = 127 | = 55,22 | | |
| 4O | = 64 | = 27,83 | | |
| | 230 | 100. | | |

Auch ich habe mich überzeugt, dafs das Salz wasserfrei ist, und den Jodgehalt volumetrisch = 55,6 Proc. gefunden.

Halb überjodsaures Kali.

Nach Magnus und Ammermüller giebt eine Auflösung des normalen Salzes ($KJO^4$) beim Eindampfen mit Kalilauge kleine weifse Krystalle, welche beim Erhitzen 22,188 Proc. Sauerstoff entwickeln und 77,735 Proc. eines alkalischen Rückstandes von Jodkalium und Kali hinterlassen.

Hiernach wäre das halb überjodsaure Kali, welches die Genannten untersucht haben, *wasserfrei*, und der Formel

$K^4 J^2 O^9$

entsprechend.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4K | = 156 | = 28,16 | = 2KJ | = 332 | } | = 76,89 |
| 2J | 254 | 45,85 | $K^2O$ | = 94 | | |
| 9O | 144 | 25,99 | 8O | = 128 | | 23,11 |
| | 554 | 100. | | 554 | | 100. |

Langlois erwähnt dieses Salzes gar nicht.

Ich habe mich zu seiner Darstellung gleichfalls der oben erwähnten Methode bedient, beim Verdampfen jedoch stets deutliche, ja oft sehr ansehnliche Krystalle erhalten, welche einem *wasserhaltigen* Salz angehören.

I. 2,192 gaben beim Erhitzen Sauerstoff und 0,475 Wasser = 21,67 Proc.

II. 2,908 verloren bei 100° 0,608 = 20,91 Proc.; der Verlust stieg bei 180° auf 0,626 = 21,53 Proc., und dann war das Gewicht bis 250° unverändert. Mit Schwefelsäure abgedampft, gaben sie 1,396 $K^2SO^4$ = K 0,62579.

III. 1,536 wurden mit salpetersaurem Silber gefällt. Der braunschwarze Niederschlag, bei 150° getrocknet, war = 3,03. Als $Ag^5JO^6$ [1]) würde er = 0,50434 Jod seyn. Aus dem vom Silberüberschufs befreiten Filtrat wurden beim Eindampfen 0,655 KCl = K 0,342886 erhalten.

2,933 verloren über Schwefelsäure binnen 8 Tagen 0,667 an Wasser.

IV. Zwei volumetrische Proben zeigten einen Jodgehalt = 34,45 und 35,04 Proc.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kalium | | 21,18 | 22,32 | |
| Jod | | | 32,84 [2]) | 34,45 — 35,04 |
| Wasser | 21,67 | 21,53 | 22,70. | |

Hiernach enthält das krystallisirte halb überjodsaure Kali 9 Mol. Wasser,

$K^4J^2O^9 + 9$ aq.

| | | |
|---|---|---|
| 4K | = 156 | = 21,79 |
| 2J | 254 | 34,47 |
| 9O | 144 | 20,11 |
| 9 aq. | 162 | 22,63 |
| | 716 | 100. |

Dieses Salz verliert also seinen ganzen Wassergehalt durch Verwittern über Schwefelsäure.

Dafs das halb überjodsaure Kali beim Schmelzen $\frac{8}{9}$ des Sauerstoffs verliert, und nicht, wie das entsprechende Natronsalz zuerst nur $\frac{2}{3}$, haben die Entdecker schon gezeigt. Auch das wasserhaltige Salz verhält sich so.

2,192 gaben 0,475 Wasser und einen Rückstand = 1,307 = 59,63 Proc. oder = 76,12 Proc. des wasserfreien Salzes. Es ist vielleicht kein blofses Gemenge von 2KJ und $K^2O$, sondern möglicherweise ein Oxyjodür

1) S. die Natronsalze.

2) Die Fällung mit Silbersalze ist keine vollständige. Das mit Chlorwasserstoffsäure erhitzte Filtrat färbte sich gelb und entwickelte etwas Chlor.

$$K^4 \begin{cases} J^2 \\ O. \end{cases}$$

1 Th. des Salzes löst sich in 9,7 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auf. Die Auflösung reagirt schwach alkalisch.

Die Beschreibung der Krystalle folgt am Schlufs dieser Abhandlung.

## Salze von Natrium.

### Normales überjodsaures Natron.

#### I. Wasserfreies.

Nur dieses Salz ist von den Entdeckern der Säure beschrieben worden. Sie erhielten es durch Auflösen des basischen in freier Ueberjodsäure, und geben nur an, es bilde weifse Krystalle, die luftbeständig und leicht löslich seyen. Auch beim Erhitzen gab die Verbindung kein Wasser, zersetzte sich aber in 28,754 Proc. Sauerstoff und 71,949 Proc. Jodnatrium.

Vor langer Zeit schon hatte ich durch Umkrystallisiren des weiterhin zu beschreibenden Hydrats farblose, durchsichtige Krystalle erhalten, welche sich als $Na\,JO^4$ zu erkennen gaben. Sie gehören dem *viergliedrigen* System an, und sind Combinationen eines Quadratoktaëders, welches in den Endkanten 99° 30′ mifst, mit dem ersten stumpferen [1]). Neuere Beobachtungen bestätigen die früheren, namentlich die viergliedrige Symmetrie der Krystalle, welche mit denen von $Am\,JO^4$, $Li\,JO^4$ und $Ag\,JO^4$ isomorph sind. Später habe ich dieses Salz wieder erhalten, und zwar sowohl beim Umkrystallisiren des sechsgliedrigen Hydrats, neben welchem es öfter in geringer Menge sich gebildet hatte, als auch beim Abdampfen der Auflösungen des Hydrats und von Bittersalz (s. Magnesiasalze).

I. 2,84 verloren bei 100° nur 0,002 und bis 190° nichts weiter. Sie gaben 0,937 $Na^2SO^4 = Na$ 3,03535.

1) S. Die neuesten Forschungen in der krystallogr. Chemie. Leipzig 1857, S. 72.

II. 2,0675 mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 7,246 braunschwarzes $Ag^5 JO^6 = J$ 1,206459.

III. Zwei volumetrische Proben gaben 57,69 und 57,88 Proc. Jod.

| | Na J $O^4$ | | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| Na = | 23 = | 10,75 | 10,69 | 10,64 [1]) | |
| J | 127 | 59,35 | | 58,36 | 57,69 — 57,88 |
| 4 O | 64 | 29,90 [2]) | | | |
| | 214 | 100. | | | |

II. Mit 3 Mol. Wasser.

Basisch überjodsaures Natron löst sich leicht in Salpetersäure auf. Aus dieser Auflösung setzen sich beim Verdampfen sehr schöne glänzende und harte durchsichtige, oder durchscheinende Krystalle von einfach überjodsaurem Natron mit 3 Mol. Wasser ab.

Die Form dieser Krystalle ist *sechsgliedrig-rhomboëdrisch*; sie bilden Combinationen eines Rhomboëders mit dem ersten stumpferen und dem ersten schärferen, dem zweiten Prisma und der Endfläche. Der Endkantenwinkel des Hauptrhomboëders ist $= 94^0\ 28'$.

Was aber diese Krystalle interessant macht, ist eine *Hemimorphie*, ähnlich der des Turmalins. Die Endfläche tritt nur am einen Ende auf, und dadurch werden die Formen tetraëderähnlich. Das erste stumpfere Rhomboëder dagegen beobachtet man nur am anderen Ende. Die Flächen des Hauptrhomboëders und des ersten schärferen finden sich an beiden Enden, an dem aber, welches die Endfläche trägt, treten sie bei der grofsen Ausdehnung derselben sehr zurück.

Stets sind diese Krystalle mit ihren Endecken auf- und aneinander gewachsen, und so ist das obere Ende dasjenige, welches die herrschende Endfläche trägt. Man unterscheidet jedoch zweierlei Combinationen: *a*) am unteren Ende herrscht das Hauptrhomboëder, die beiden anderen treten untergeordnet hinzu; *b*) am unteren Ende herrscht das

1) Resultat eines älteren Versuchs.

2) Das Salz mufs 70,1 Na J geben. Durch einen Druckfehler steht in der Abh. von M. u. A. 80,028.

erste schärfere, dessen Endkanten durch das Hauptrhomboëder abgestumpft, und dessen Endecken durch das erste stumpfere dreiflächig zugespitzt werden.

Das zweite Prisma ist sehr klein und selten, und wie mir scheint nie vollflächig vorhanden. Auch Andeutungen eines Dreikantners aus der Endkantenzone des Hauptrhomboëders, zwischen ihm und dem ersten stumpferen, finden sich vor.

Die als Sechseck erscheinende Endfläche ist zwar glänzend, giebt aber meist wegen Polysymmetrie mehre Bilder; das erste stumpfere ist stets gestreift nach der Kantenzone des Hauptrhomboëders und überdiefs gekrümmt; das Hauptrhomboëder ist glänzend, aber meist uneben; nur das erste schärfere und das Prisma sind glänzend und glatt.

Ich habe die Formen des überjodsauren Natrons schon vor längerer Zeit beschrieben und gemessen[1]) und die Messungen neuerlich wiederholt, ohne jedoch darin Veranlassung zu finden, die früheren zu corrigiren.

Die Krystalle verwittern an der Luft, über Schwefelsäure erfolgt diefs schnell und vollständig. 1 Th. löst sich in 12,6 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auf. Die Auflösung reagirt sauer.

1) Der *Wassergehalt* des Salzes ist leicht zu bestimmen.

*a*) 2,2155 des Pulvers verloren über Schwefelsäure nach mehreren Wochen constant 0,4458.

*b*) 1,5345 verloren bei 100° 0,3065, bei 120° nur noch 0,002, und das Gewicht blieb bei wiederholtem Erhitzen auf 130° unverändert.

*c*) 3,979 gaben beim Erhitzen 0,805 Wasser, direkt bestimmt.

*d*) 2,98 gaben 0,605 Wasser.

Hieraus folgt der Wassergehalt:

*a*) = 20,12 Proc.
*b*) 20,10 »
*c*) 20,23 »
*d*) 20,30 »

} Mittel 20,19 Proc.

1) S. meine krystallogr. Chemie, Berlin 1855, S. 148.

2) *Natriumbestimmung.*

*a*) 4,002 mit Schwefelsäure erhitzt, liefsen 1,055 neutrales schwefelsaures Natron = Na 0,34176 = 8,54 Proc.

*b*) Ein früherer Versuch hatte 8,83 Proc. Natrium gegeben.

3) *Jodbestimmung.*

*a*) Volumetrische. Zur Auflösung des Salzes wurde ein Ueberschufs von Jodkalium gefügt, hierauf Schwefelsäure und das freie Jod mittelst unterschwefligsauren Natrons und einer titrirten Jodlösung bestimmt. Zwei Versuche ergaben 47,91 und 48,01 Proc. Jod.

*b*) 2,447 wurden mit salpetersaurem Silber gefällt. Der braune Niederschlag, auf einem gewogenen Filtrum getrocknet, war = 6,86. Er verlor bei 200° noch 0,01. Von den 6,85 wurden

*α*) 3,37 geschmolzen; sie liefsen 2,94 Silber und Jodsilber, welche mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurden. Dabei blieben 2,365 Silber zurück, während die Flüssigkeit, mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure 1,035 Jodsilber = 0,55934 Jod gab.

*β*) 3,363 hinterliefsen beim Schmelzen 2,941, die bei Behandlung mit Salpetersäure 1,081 Jodsilber = 0,4968 Silber und 0,5842 Jod hinterliefsen, während die Auflösung 2,5 Chlorsilber = 1,8815 Silber lieferte.

100 Th. überjodsaures Natron hatten 280 Th. des braunen Silbersalzes gebildet, welches den angeführten Versuchen zufolge, beim Schmelzen $Ag^5J$, d. h. $AgJ + 4Ag$ hinterläfst, also fünftel überjodsaures Silber ist, $Ag^5JO^6$. Hiernach berechnet, sind 6,85 = 1,14017 Jod = 46,60 Proc. des Natronsalzes, während *α* 46,47, *β* 48,61 das Mittel 47,54 Proc. Jod ergiebt.

*γ*) 1,603 Natronsalz lieferten 4,48 = 279,5 Proc. Silbersalz, welche beim Schmelzen 3,9527 hinterliefsen. Aus der Menge des Salzes folgen 46,53 Proc., und aus der des geschmolzenen $AgJ + 4Ag$ 46,95 Proc. Jod. [1])

1) Dieser Versuch rührt von einem russischen Chemiker, Ticho-

Das Ergebnifs dieser Versuche ist

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Natrium | 8,54 | 8,83 | | | |
| Jod | 46,60 | 47,54 | 46,53 | 46,95 | 47,91 (Vol. Best.) |
| Wasser | 20,19 | | | | |

$NaJO^4 + 3$ aq.

| | | |
|---|---|---|
| Na = | 23 = | 8,58 |
| J | 127 | 47,39 |
| 4O | 64 | 23,88 |
| 3 aq | 54 | 20,15 |
| | 268 | 100. |

Das Wasser ist lediglich Krystallwasser, denn es geht nicht blos bei 100°, sondern schon über Schwefelsäure fort. Erhitzt man das Salz in einem verschlossenen Gefäfs, nachdem es entwässert worden, so entwickelt es Sauerstoff und verwandelt sich in *jodsaures* Natron. Diese Zersetzung tritt bei etwa 275° ein. Der Rückstand bildet mit Wasser eine neutrale Auflösung, welche alle Reaktion der Jodsäure zeigt, aber kein Jodnatrium enthält.

100 Th. $NaJO^4 + 3$ aq sind 73,88 $NaJO^3$. Die Versuche gaben 74,58 — 74,06 — 73,64 Proc.

Halb überjodsaures Natron.

Nach Magnus und Ammermüller hat dieses sehr schwerlösliche Salz die Zusammensetzung

$$\dot{N}a^2\dddot{J} + 3\dot{H} = Na^4J^2O^9 + 3H^2O.$$

Sie fanden, dafs es beim Erhitzen 10,258 Proc. Wasser giebt, und bei starkem Glühen 22,662 Proc. Sauerstoff entwickelt, während 67,08 Proc. Rückstand bleiben, welche aus $Na^2O + 2NaJ$ bestehen. Da die Formel

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4Na | = 92 = | 16,91 = | $Na^2O$ = | 62 = | 11,40 | 66,54 |
| 2J | = 254 | 46,69 | 2NaJ | 300 | 55,14 | |
| 9O | = 144 | 26,47 | 8O | 128 | 23,53 | |
| $3H^2O$ = | 54 | 9,93 | | 54 | 9,93 | |
| | 544 | 100. | | 544 | 100 | |

mandritzky, her, der sich vor 20 Jahren in meinem Laboratorio mit diesem Salz beschäftigte.

voraussetzt, so ergiebt sich die volle Uebereinstimmung mit dem Resultat der Versuche.

Die Entdecker haben aber auch die merkwürdige Thatsache beobachtet, dafs das Salz bei der Temperatur, welche Glasgefäfse aushalten, nur 6 At. Sauerstoff, also $\frac{6}{4}$ der so eben bezeichneten Menge (8 At.), oder $\frac{2}{3}$ der Gesammtmenge im Salz verlieren, so dafs ein aus $Na^4 J^2 O^3$ bestehender Rückstand bleibt, dessen Natur noch näher zu untersuchen ist. Sie erhielten nämlich in diesem Fall 17,895 Proc. Sauerstoff, während die Rechnung erfordert

$$\begin{array}{rrrr} Na^4 J^2 O^8 = & 394 = & 72,42 & \\ 6O = & 96 = & 17,65 & \Big\} 27,58 \\ 3H^2O = & 54 = & 9,93 & \Big\} \\ \hline & 544 & 100. & \end{array}$$

Langlois erhielt bei Wiederholung dieses Versuches im Mittel 27,16 Proc. Wasser und Sauerstoff.

Es war von Interesse, zu untersuchen, bei welcher Temperatur das Wasser fortgeht. Langlois behauptet nämlich, dieſs finde erst über 200° statt, und betrachtet es als basisches Wasser.

Das zu meinen Versuchen benutzte Salz wurde aus einer Lösung von krystallisirtem einfach überjodsaurem Natron durch Zusatz reiner Natronlauge gefällt und warm ausgewaschen. Im lufttrocknen Zustande verliert es über Schwefelsäure, aufser Spuren von anhängender Feuchtigkeit, kein Wasser.

Um von der Identität der Substanz mit dem in Rede stehenden Salz versichert zu seyn, wurde der Jodgehalt auf bekannte Art volumetrisch bestimmt und = 46,28—47,64 Proc. gefunden.

2,86 des vollkommen trocknen Salzes hatten bei 185° erst 0,055 = 1,92 Proc. verloren, bei 220° jedoch betrug der Verlust 0,285 = 9,96 Proc., entsprechend dem Wassergehalt des Salzes.

In einem zweiten Versuch erlitten 1,816 bei 220° einen Verlust von 0,209 = 11,51 Proc.

Es folgt hieraus, dafs das basisch überjodsaure Natron

bei etwa 200° sein Wasser verliert, dann aber auch sehr bald Sauerstoff abgiebt.

Als im ersten Versuch die Temperatur auf 270° gesteigert wurde, betrug der Gesammtverlust 0,372 = 12,87 Proc., im zweiten bei 265° 0,229 = 12,61 Proc., und als diese Probe einer höheren, jedoch nicht zum Glühen gesteigerten Temperatur längere Zeit ausgesetzt wurde, war das Gewicht des Rückstandes nahe constant = 1,551 = 85,41 Proc. Dieser Rückstand löste sich theilweise in Wasser auf, die Auflösung war stark alkalisch, enthielt etwas Kohlensäure, gab mit allen Säuren eine Abscheidung von Jod, mit Chlorbaryum und Salpetersäure jodsauren Baryt, und mit Silbersalz und der Säure Jodsilber, während der unauflösliche Theil aus unzersetztem, überjodsaurem Salz bestand.

Das basisch überjodsaure Natron zersetzt sich also in der Hitze zuvörderst in jodsaures Natron, Jodnatrium, Natron und Sauerstoff.

## Salze von Ammonium.

### Normales überjodsaures Ammoniak.

Neutralisirt man die Auflösung von Ueberjodsäure mit Ammoniak, und fügt noch ebensoviel Säure hinzu, so entsteht ein starker krystallinischer Niederschlag, der sich in einer gröfseren Menge heifsen Wassers wieder auflöst und beim Verdunsten in schönen weifsen, seltener durchsichtigen Krystallen anschiefst.

Versetzt man die Auflösung mit Platinchlorid und Alkohol, so färbt sie sich dunkelbraun und es scheidet sich ein Gemenge von Jodplatin und Ammoniumplatinchlorid ab. Das Salz ist schwerlöslich und reagirt sauer.

1) 2,17 gaben, mit einer Auflösung von HKO destillirt, eine Menge $Am^2 Pt Cl^6$, welche 0,972 Pt = Am 0,176727 lieferte.
2) 1,892 = Pt 0,83 = Am 0,15091.
3) 2,328 wurden in Lösung durch schweflige Säure reducirt, gaben 2,57 AgJ = J 1,3889; das vom Silber

befreite Filtrat, mit HKO destillirt, gab 1,095 Pt = Am 0,19907.

4) 1,415 mit Silberauflösung gefällt und mit Ammoniak genau neutralisirt, gaben 4,965 brannschwarzes $Ag^5JO^6$ = J 0,8264, und diese nach dem Schmelzen 4,35 $Ag^4$, AgJ = J 0,8283.

5) Ueber Schwefelsäure verloren 1,947 nur 0,011 = 0,56 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit.

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| Ammonium | 8,14 | 7,98 | 8,55 | |
| Jod | | | 59,66 | 58,54 |

Das Salz $AmJO^4$ enthält

| | | |
|---|---|---|
| Am = | 18 = | 8,61 |
| J | 127 | 60,77 |
| 4O | 64 | 30,62 |
| | 209 | 100. |

Die Krystalle sind *viergliedrige* Combinationen eines Quadratoktaëders *o* und seines ersteren stumpferen *d*.

| | | Berechnet | Beobachtet Rg. | Beobachtet Groth |
|---|---|---|---|---|
| *o* | 2*A* = | 100° 4′ | 100° 0′ | 100° 12′ |
| | 2*C* = | 130 34 | 130 30 | 130 14 |
| | *α* = | 33 3 | | |
| *d* | 2*A* = | 107 18 | 107 17 | |
| | 2*C* = | | *113 54 | 113 20 |
| | *α* = | 42 37 | | |
| *o* : *d* = | | 140 2 | 140 0 | |
| *a* : *c* = | | 0,65065 : 1 | | |

An den Krystallen herrscht bald *o* bald *d* vor.

Nach Hrn Dr. Groth's Mittheilung sind die Krystalle ziemlich gut spaltbar nach der Endfläche, weniger nach *o*. Sie sind optisch einaxig, mit positiver Doppelbrechung.

Das normale überjodsaure Ammoniak ist folglich isomorph mit den entsprechenden Salzen des Natriums, Lithiums und Silbers, nicht aber mit dem Kaliumsalz.

Beim Erwärmen zersetzt es sich unter Explosion gleich dem folgenden.

Halb überjodsaures Ammoniak.

Dieses Salz schiefst aus der Auflösung nur bei grofsem Ueberschufs von Ammoniak in farblosen durchsichtigen Krystallen an, welche bei 100° ihr Krystallwasser, gleichzeitig aber auch etwas Ammoniak verlieren. Dieser Ammoniakverlust steigert sich bis gegen 150°; bei etwa 170° zersetzt sich das Salz unter starker Detonation, wobei Jod, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser frei werden.

I. 2,484 wurden mit einer Auflösung von HKO gekocht; das Ammoniak, in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, und mit Platinchlorid gefällt, gab einen Niederschlag, welcher beim Glühen 1,812 Platin = 0,32942 $NH^4$ hinterliefs. (Das Ammoniak läfst sich in den Hyperjodaten nicht direkt durch Platinchlorid bestimmen, weil sich ein Gemenge von Platinjodid und Ammoniumplatinchlorid niederschlägt.)

Die alkalische Flüssigkeit, mit Schwefelsäure übersättigt, mit schwefliger Säure erwärmt, und dann mit Silbersalz und Salpetersäure versetzt, gab 2,29 Jodsilber = 1,237574 Jod.

II. 1,348 von einer anderen Darstellung, sogleich mit schwefliger Säure etc. behandelt, gaben 1,212 Jodsilber = 0,655 Jod.

III. 1,387 desselben Salzes wurden in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gelöst. Silberlösung schlug braunschwarzes $Ag^5JO^6$ nieder, welches getrocknet = 3,928, nach dem Schmelzen = 3,438 war. Aus der ersten Zahl folgen 0,6538, aus der zweiten 0,6546 Jod. Das vom Silber befreite Filtrat wurde mit Kalilauge gekocht, wie oben angeführt. Pt = 1,038 = $NH^4$ 0,1887.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Ammonium | 13,26 | | 13,6 |
| Jod | 49,82 | 48,59 | 47,2 |

Da die Atome von J : $NH^4$
in I = 1 : 1,9, in III = 1 : 2,0
so ist das Salz

$(NH^4)^4J^2O^9 + 3$ aq

| | | |
|---|---|---|
| $4NH^4$ | = 72 | = 13,74 |
| 2J | = 254 | 48,48 |
| 9O | = 144 | 27,48 |
| 3 aq | = 54 | 10,30 |
| | 524 | 100. |

Die Krystalle sind *sechsgliedrig-rhomboëdrisch*. Combinationen des Hauptrhomboëders $r$ mit seinem ersten stumpferen, dem ersten schärferen, dem zweiten Prisma und der Endfläche.

$r = a : a : \infty a : c$ $\quad a = 2a : a : 2a : \infty c$

$\frac{r'}{2} = a' : a' : \infty a : \frac{1}{2}c$ $\quad c = c : \infty a : \infty a : \infty a$

$2r' = a' : a' : \infty a : 2c$

$a : c = 0{,}6157 : 1 = 1 : 1{,}6242$

| | | Berechnet | Beobachtet |
|---|---|---|---|
| $r$ | $2A =$ | 80° 20′ | 80° 25′ (bis 81° 25′) [1] |
| | $\alpha =$ | 46 50 | |
| | $\gamma =$ | 28 4 | |
| $\frac{r'}{2}$ | $2A =$ | 107 22 | |
| | $\alpha =$ | 64 53 | |
| | $\gamma =$ | 46 50 | |
| $2r'$ | $2A =$ | 66 24 | |
| | $\alpha =$ | 28 4 | |
| | $\gamma =$ | 14 56 | |
| $r : c =$ | | 118 4 | 119 0 und 118 18 |
| $\frac{r'}{2} : c =$ | | 136 50 | 137 32 |
| $2r' : c =$ | | 104 56 | |
| (Endk.) $r : \frac{r'}{2} =$ | | | *130 10 (30′ — 45′) |
| — $r : 2r' =$ | | 123 12 | |
| (Seitk.) $r : \frac{r'}{2} =$ | | 105 6 | 103 30 |
| — $\frac{r'}{2} : 2r' =$ | | 118 14 | |

Das Salz ist jedenfalls isomorph mit dem gelben Silbersalze $Ag^4 J^2 O^9 + 3$ aq, da die Axen $c$ sich verhalten $= 4 : 5$. Nach einer Mittheilung des Hrn. Dr. Groth findet sich sehr untergeordnet ein Rhomboëder dritter Ordnung, als Viertelflächner eines Sechskantners (rhomboëdrische Tetartoëdrie).

Die Krystalle sind optisch einaxig; positive aber schwache Doppelbrechung.

1) Den Seitenkantenwinkel habe ich = 98° 35′ bis 99° 38′, Hr. Dr. Groth hat ihn 98° 41′ bis 99° 34′ gefunden.

## Salze von Silber.

Die Silbersalze der Ueberjodsäure gehören zu den ausgezeichnetsten Salzen und haben mit Recht die Aufmerksamkeit der Entdecker der Säure auf sich gezogen. Ihre Farbe, ihre Krystallform und ihr Verhalten zu Wasser sind in hohem Grade charakteristisch. Magnus und Ammermüller beschrieben das orangerothe *normale* Salz, $AgJO^4$ und zwei Hydrate des Halbperjodats, $Ag^4J^2O^9$, nämlich ein dunkelrothes oder braunes, $Ag^4J^2O^9 + aq$, und ein gelbes, $Ag^4J^2O^9 + 3\,aq$, und sie zeigten, dafs letzteres durch heifses Wasser in das rothe übergeht, das normale aber durch Wasser in freie Säure und basisches Salz zersetzt wird, welches je nach der Temperatur das rothe oder das gelbe ist.

Ich habe den genauen Untersuchungen der Entdecker wenig über diese Salze hinzuzufügen, blos ihre Form und einige Punkte ihres Verhaltens in der Wärme blieben zu bestimmen übrig. Allein ich kann diesen Salzen ein noch basischeres, $Ag^5JO^6$ anreihen, welches bisher unbekannt geblieben ist.

### Normales überjodsaures Silber.

Seiner Darstellung wird bei Gelegenheit der Säure selbst gedacht werden.

Die Krystalle dieses schönen Salzes sind zwar immer äufserst klein, jedoch glattflächig und glänzend, und gehören dem *viergliedrigen* System an. Ich habe lediglich Quadratoktaëder beobachtet, an denen der Seitenkantenwinkel $= 133^0\,10'$ gemessen wurde. Hieraus würde der Endkantenwinkel $= 99^0\,6'$ folgen (beobachtet 98 bis $99^0$) und das Axenverhältnifs $a : c = 0{,}6128 : 1$. Es ist mit den normalen Perjodaten von Na, Li und Am isomorph.

In der Hitze zerfällt das Salz in Jodsilber und Sauerstoff, deren Menge von M. und A. bestimmt wurde.

| | $AgJO^4$ | | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ag | $= 108$ | $= 36{,}12$ | 78,6 | 78,578 | 78,18 |
| J | 127 | 42,48 | | | |
| 4O | 64 | 21,40 | | 21,249 | |
| | 299 | 100. | | 99,827. | |

Halb überjodsaures Silber.

I. Mit 3 Mol. Wasser.

Es entsteht durch Fällung von sauren Auflösungen überjodsaurer Alkalien mit Silbersalzen als grüngelber Niederschlag, und krystallisirt aus Salpetersäure mit gelber Farbe, wird aber am Licht grau.

Die lebhaft glänzenden Krystalle sind in der Regel etwas gröfser als die des normalen Salzes. Sie gehören zum *sechsgliedrigen* System und stellen scharfe Rhomboëder mit einem Endkantenwinkel von 74° dar, deren Endkanten durch das erste stumpfere, und deren Endecken durch die Endfläche schwach abgestumpft sind. Ich habe die Messungen an ihnen schon vor längerer Zeit mitgetheilt [1]).

Auch hier haben M. und A. die Mengen des Silbers, Jodsilbers, Sauerstoffs und Wassers bestimmt, welche es in der Hitze liefert; der Rückstand ist natürlich $Ag^4 J^2 = 2AgJ, 2Ag$.

| | $Ag^4 J^2 O^9 + 3aq$ | | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 Ag | = 432 | = 48,87 | 77,6 | 77,506 | 78,091 | 46,91 |
| 2 J | 254 | 28,73 | | | | |
| 9 O | 144 | 16,29 | | 16,659 | 16,847 | |
| 3 aq | 54 | 6,11 | | 6,166 | 5,278 | |
| | 884 | 100. | | 100,331 | 100,216 | |

Bekanntlich verliert es schon in heifsem Wasser 2 Mol. Wasser = 4,07 Proc. Auch beim Erwärmen im trocknen Zustande wird es schnell braun, indessen stieg der Verlust bei 100° zuletzt auf 5,537 Proc., so dafs offenbar der ganze Wassergehalt bei dieser Temperatur schon fortgeht. Von da ab beginnt sehr bald die Zersetzung, die Farbe wird heller und es bildet sich jodsaures Silber. Der Verlust betrug in einem Versuch

| | | |
|---|---|---|
| bei | 150° | 7,19 Proc. |
| | 200 | 7,72 » |
| | 250 | 8,53 » |
| | 300 | 8,63 » |

und stieg bei weiterem vorsichtigem Erhitzen anfangs nicht,

1) Die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie 1857, S. 73.

sodann aber unter Schmelzung auf 11,4 Proc. Bestand die Masse aus Silber und jodsaurem Silber, so mufste der Verlust = 11,54 Proc. seyn.

Es herrscht eine bemerkenswerthe Annäherung in den Neigungswinkeln der Rhomboëder dieses Salzes und des normalen Natronsalzes, $NaJO^4 + 3$ aq. Dennoch darf man wohl vor der Hand nicht an eine Isomorphie beider denken, weil einmal der krystallographische Charakter beider Salze ein abweichender ist, und sodann weil jede Beziehung zwischen ihrer Zusammensetzung fehlt. Auch die 3 Mol. Wasser des Natronsalzes gehen durch Verwittern über Schwefelsäure fort, es ist also nicht denkbar, dafs es $\left.\begin{matrix}H^2\\Na^2\end{matrix}\right\} J^2O^9 + 5$ aq wäre, wobei dann im Wassergehalt beider Salze doch immer eine Differenz bliebe.

II. Mit 1 Mol. Wasser.

Die Farbe dieses Salzes wechselt je nach der Gröfse der (mikroskopischen) Krystalle; es ist bei feiner Vertheilung roth, als deutlich krystallinisches Pulver fast schwarz, giebt aber immer ein rothes Pulver. Seine Zusammensetzung wurde von M. und A festgestellt.

| | $Ag^4J^2O^9 + aq$ | | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 Ag | = 432 | = 50,94 | 80,9 | 80,436 | 50,04 |
| 2 J | 254 | 29,96 | | | |
| 9 O | 144 | 16,98 | | 17,247 | |
| aq | 18 | 2,12 | | 1,950 | |
| | 848 | 100. | | 99,633 | |

Wenn man dieses Salz mit siedendem Wasser wiederholt behandelt und es hierauf im Wasserbade trocknet, so enthält es noch 1 Mol. Wasser. Denn 2,681 verloren bei 150° 0,051 und hinterliefsen geschmolzen 2,21. Hiernach enthält das Salz

| | | |
|---|---|---|
| Silber | 51,9 | 82,4 |
| Jod | 30,5 | |
| Wasser | 1,9 | |

Während also das gelbe Salz seine 3 Mol. Wasser schon

bei 100° abgiebt, verliert das braune sein Wassermol. erst bei 150°.

Durch lange Behandlung mit siedendem Wasser wird es jedoch zersetzt, und in das folgende Salz verwandelt.

Fünftel überjodsaures Silber.

Vor längerer Zeit schon habe ich gezeigt, dafs jodsaurer Baryt, Strontian und Kalk beim Glühen basisch überjodsaure Salze liefern; diesen Salzen entspricht das Silbersalz, welches als braunschwarzer Niederschlag entsteht, wenn Lösungen überjodsaurer Salze, welche möglichst wenig sauer sind, mit Silbersalzen vermischt werden. Es scheint bis jetzt für das vorige Salz gehalten worden zu seyn. Der Niederschlag erscheint nach dem Stehen fast schwarz, löst sich in Salpetersäure und in Ammoniak leicht auf, schwerer jedoch in letzterem, wenn er getrocknet worden.

Dasselbe Salz bildet sich, wenn das gelbe $Ag^4J^2O^9+3aq$ mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber in der Kälte behandelt wird. Umgekehrt giebt die Auflösung des braunen Salzes in Salpetersäure beim Verdampfen gelbe Krystalle von $Ag^4J^2O^9+3$ aq.

Ich habe mich, wie aus dem früheren erhellt, dieses Salzes öfter zur Bestimmung des Jods in den Alkalisalzen bedient, und einzelne analytische Data mitgetheilt.

Es ist wasserfrei und läfst sich ohne Zersetzung bis zu 200° erhitzen. In höherer Temperatur schmilzt es, entwickelt Sauerstoff und hinterläfst einen Rückstand, der in drei Versuchen

87,24 — 87,42 — 88,20 Proc.

betrug, und durch verdünnte Salpetersäure recht gut in Silber und Jodsilber geschieden wird. Zwei Versuche, bei welchen die Silbermenge überdiefs direkt bestimmt wurde, lieferten für 100 Th. des Rückstandes:

| | 1. | | 2. | |
|---|---|---|---|---|
| Jodsilber | 35,20 | = Ag 16,18 | 36,75 | = Ag 16,89 |
| Silber | 64,27 | | 63,97 | |
| | 99,47 | | 100,72 | |

Er ist demnach

$$Ag\,J + 4\,Ag = Ag^5\,J$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ag\,J$ | = 235 | = 35,23 | | $5\,Ag$ | = 540 | = 80,96 |
| $4\,Ag$ | 432 | 64,77 | | $J$ | 157 | 19,04 |
| | 667 | 100. | | | 667 | 100. |

Und das braune Silbersalz selbst

$$Ag^5\,J\,O^6$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $5\,Ag$ | = 540 | = 70,77 | 87,42 |
| $J$ | 127 | 16,65 | |
| $6\,O$ | 96 | 12,58 | |
| | 763 | 100. | |

Ich habe später gefunden, dafs das gelbe halb überjodsaure Silber durch oft wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser nicht blos Wasser, sondern auch Säure verliert und in das fünftel-Perjodat übergeht. Die Waschwässer reagiren daher sauer und enthalten freie Ueberjodsäure, während das Salz ganz schwarz erscheint.

2,03 verloren weder über Schwefelsäure noch bis 180° etwas am Gewicht, und hinterliefsen nach dem Erhitzen 1,762 oder 68,8 Proc. des hellgrauen porösen Gemenges $Ag\,J + 4\,Ag$.

## Salze von Lithium.

Löst man kohlensaures Lithion in Ueberjodsäure auf, so dafs die Flüssigkeit noch deutlich sauer ist, so scheidet sich während des Abdampfens in der Wärme ein weifses pulveriges Salz ab; im Exsiccator bilden sich weifse Krystallrinden. Beide sind *halb überjodsaures Lithion*, welches durch seine Schwerlöslichkeit an das entsprechende Natronsalz erinnert. Seine Zusammensetzung ergeben die nachstehenden Versuche.

1) 1,907 verloren bei 100° 0,017, bei 200° 0,177, bei 275° 0,307. Der Rest, in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, gab 1,875 $Ag\,J$ = J 1,0133 und 0,805 $Li^2\,SO^4$ = Li 0,1025.
2) 0,967 des beim Verdampfen in der Wärme abgeschiedenen und dann im Wasserbade bei 100° getrockne-

ten Salzes = 0,934 $AgJ = J$ 0,50476 und 0,465 $Li^2SO^4 = Li$ 0,05918.

3) 1,157 von dem Salze der Analyse No. 1 = 0,535 $Li^2SO^4 = Li$ 0,0681.

4) 1,808 = 0,867 $Li^2SO^4 = Li$ 0,11034.

Hiernach ist es

$$Li^4J^2O^9 + 3\,aq$$

| | | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1. | 2. | 3. | 4. |
| 4 Li = | 28 = | 5,83 | 5,38 | 6,12 | 5,89 | 6,10 |
| 2 J | 254 | 53,00 | 53,14 | 52,20 | | |
| 9 O | 144 | 29,92 | | | | |
| 3 aq | 54 | 11,25 | | | | |
| | 480 | 100. | | | | |

Das Salz verliert bei 100° kein Wasser, bei 200° betrug der Verlust 9,28 Proc. und ist bei längerer Dauer wohl dem vollen Wassergehalt entsprechend. Bei 275° jedoch machte er schon 16,1 Proc. aus, so dafs also eine anfangende Zersetzung, ein Verlust von Sauerstoff, d. h. Bildung von jodsaurem Lithion, schon bei dieser Temperatur stattfindet.

Bekanntlich zerfallen $K^4J^2O^9$ und $Na^4J^2O^9$ in der Hitze zuletzt in 8 O und $R^4J^2O$, aber das Natronsalz erfährt bei schwachem Glühen zunächst eine Verwandlung in $Na^4J^2O^5$. Ein ähnliches Verhalten liefs sich beim Lithionsalz erwarten, dennoch ist der Erfolg ein etwas anderer, insofern neben Sauerstoff auch Jod frei wird, also ähnlich, wie es bei den Salzen von Ba, Sr und Ca der Fall ist.

Erhitzt man das Salz allmählig, so entweichen Wasser, Sauerstoff und viel Jod, und es bleibt, wenn die Entwicklung der Joddämpfe bei schwachem Glühen aufhört, ein stark gesinterter oder geschmolzener gelblich weifser Rückstand, der an Wasser nur eine geringe Menge Jodlithium abgiebt, sich leicht in Salpetersäure auflöst, und in dieser Auflösung noch alle Reaktionen eines reinen überjodsauren Salzes giebt.

1) 1,157 $Li^4J^2O^9 + 3$ aq = 0,491 Rückstand = 42,44 Proc.

2) 1,808 = 0,811 = 44,86 Proc.

Die salpetersaure Auflösung dieser 0,811 wurde mit Ammoniak fast neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Der dunkelbraune Niederschlag war getrocknet = 2,184; beim Schmelzen hinterliefs er 1,891 eines Gemenges von Ag und AgJ, welche Zahlen beweisen, dafs er $Ag^5JO^6$ war.

$$100\ Ag^5JO^6 = 87{,}42\ AgJ,\ 4\,Ag$$
$$\text{gef.} = 86{,}59$$

Aus dem Filtrat liefs sich noch 0,01 AgJ = J 0,0054 abscheiden. Da 2,184 $Ag^5JO^6$ = 0,363523 J, so beträgt dessen Menge im Ganzen 0,368923, und der Glührückstand enthält, mit Zugrundelegung der in dem Filtrat gefundenen Lithionmenge (An. No. 4)

| | |
|---|---|
| Lithium | 6,10 |
| Jod | 20,40 |
| Sauerstoff | 18,36 |
| | 44,86. |

Hiernach ist er

$$Li^5JO^6$$

und seine Bildung erfolgt so:

$$5(Li^4J^2O^9 + 3\ aq) = 4\,Li^5JO^6$$
$$6\,J$$
$$21\,O$$

100 Th. des Salzes müssen demnach 43 Rückstand geben, worin:

| | |
|---|---|
| Li | 5,83 |
| J | 21,17 |
| O | 16,00 |
| | 43,00. |

Das überjodsaure Lithion verhält sich mithin genau so wie der überjodsaure Baryt (Strontian, Kalk). Der Glührückstand ist entweder fünftel überjodsaures Salz oder eine mit demselben isomere Verbindung, vielleicht $LiJ + 2L^2O^3$, welche beim Auflösen sich in jenes verwandelt.

*Normales überjodsaures Lithion* entsteht durch Auflösen des vorigen in freier Ueberjodsäure und schiefst in durchsichtigen oder weifsen Krystallen an, welche dem *vierglied-*

*rigen* System zugehören, und Combinationen eines Quadratoktaëders *o* und dessen ersten stumpferen *d* sind.

| | | Berechnet | Beobachtet |
|---|---|---|---|
| *o* | $2A$ | 100° 10′ | 100° 13′ |
| | $2C$ | 130 18 | 130 17 |
| *d* | $2A$ | 107 28 | 107 6 |
| | $2C$ | 113 34 | 113 14 |
| | $o:d$ | | *140 5 |

Hieraus folgt:

$$a:c = 0{,}6548:1 = 1:1{,}5272$$

Es sind folglich isomorph

| | $a:c$ |
|---|---|
| Ag $JO^4$ | 0,6128 : 1 |
| Na $JO^4$ | 0,6289 : 1 |
| Am $JO^4$ | 0,6506 : 1 |
| Li $JO^4$ | 0,6548 : 1 |

Eine Analyse des Salzes erscheint demgemäfs unnöthig. Es ist in Wasser schwerlöslich und reagirt sauer.

## Salze von Baryum.

Die Auflösung von überjodsaurem Kali, Natron oder Ammoniak fällt die Barytsalze; das Resultat ist genau dasselbe, man mag Na $JO^4$ oder $K^4 J^2 O^9$ anwenden, oder man mag Barytwasser in die Auflösung der Säure tröpfeln, so lange die Flüssigkeit noch sauer ist. Der Niederschlag ist in allen Fällen *halb überjodsaurer Baryt*, $Ba^2 J^2 O^9$, und während bei Anwendung von $K^4 J^2 O^9$ die Flüssigkeiten vor und nach der Fällung neutral sind, giebt Na $JO^4$, dessen Auflösung schon sauer reagirt, nach dem Zusatz neutralen Barytsalzes ein noch saureres Filtrat.

### I. Normales Barytsalz.

Dieses Salz bildet sich: 1) wenn man in die Auflösung von krystallisirter Ueberjodsäure so lange Barytwasser tropft, als sich der Niederschlag noch wieder auflöst. 2) Wenn man halb-überjodsauren Baryt mit der Säure erhitzt; es löste sich bei einem Versuch so viel des basischen Salzes auf,

dafs in der Flüssigkeit 1 At. Ba gegen 2,2 At. J enthalten waren. Allein es gelingt nicht, das normale Barytsalz $Ba J^2 O^8$ in fester Form zu erhalten; die saure Auflösung setzt bei freiwilligem Verdunsten $Ba^3 J^2 O^9$ ab, und die sehr saure Mutterlauge enthält nur wenig Bayt.

II. Halb-basisches Salz.

Dieſs ist, wie schon gesagt, die gewöhnliche Fällung, auch aus sauren Flüssigkeiten. Der Niederschlag ist, wenn jene neutral sind, anfangs voluminös, sinkt aber dann zu einem krystallinischen Pulver zusammen.

Nur einmal ist mir dieses Salz *im wasserfreien Zustande* begegnet, als nämlich $Na^4 J^2 O^9$ in ziemlich viel Salpetersäure aufgelöst, und eine Auflösung von salpetersaurem Baryt hinzugesetzt wurde. Der Niederschlag war deutlich krystallisirt.

*a*) 0,9135 = 0,622 $Ba S O^4$ = Ba 0,3657
= 0,6625 Ag J = J 0,358
*b*) 1,2755 = 0,8605 $Ba S O^4$ = Ba 0,5059
*c*) 0,786 = 0,534 » = » 0,31428
*d*) 0,687 = 0,465 » = » 0,2734
100 =

| | *a.* | *b.* | *c.* | *d.* |
|---|---|---|---|---|
| Ba | 40,05 | 39,67 | 39,96 | 39,78 |
| J | 39,19 | | | |

$Ba^2 J^2 O^9$

| | | |
|---|---|---|
| 2 Ba = | 247 = | 40,77 |
| 2 J | 254 | 37,80 |
| 9 O | 144 | 21,43 |
| | 672 | 100. |

In den meisten Fällen enthält das krystallinische Salz 7 Mol. Wasser, wie folgende Versuche darthun:

1) Niederschlag aus $Na J O^4$ + 3 aq und Chlorbaryum, zu verschiedenen Zeiten dargestellt.

*a*) 1,162 = 2,195 $Ag^5 J O^6$ = J 0,36535
= 0,669 $Ba S O^4$ = Ba 0,39336

*b*) 1,744 verloren bei 100° 0,163, bei 150° nichts, bei

220° 0,232, bei 280° 0,282, wodurch sich schon etwas jodsaurer Baryt bildete. $BaSO^4 = 1{,}006 = Ba$ 0,5915.

*c*) 1,981 verloren bei 240° 0,312 und gaben

1,15 $BaSO^4 = Ba$ 0,6757

1,146 $AgJ = J$ 0,6193

*d*, *e*, *f* sind anderweitige Analysen.

2) Niederschlag aus den gemischten Lösungen von $K^4J^2O^9$ + 9 aq und salpetersaurem Baryt.

*g*) $2{,}106 = 1{,}252$ $BaSO^4 = Ba$ 0,73615.

3) In Ueberjodsäure wurde Barytwasser getropft, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch war, worauf Salpetersäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt wurde.

*h*) 1,167 verloren bei 240° 0,18;

$1{,}122 = 0{,}655$ $BaSO^4 = Ba$ 0,3851

$= 0{,}665$ $AgJ = J$ 0,3594

4) Krystallinisches Salz aus der Auflösung des durch Ammoniak gefällten basischeren Salzes in freier Ueberjodsäure, durch Verdunsten. Analysen *i* und *k*

| | *a.* | *b.* | *c.* | *d.* | *e.* | *f.* | *g.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ba | 33,85 | 33,92 | 34,11 | 33,62 | 33,70 | 33,82 | 34,96 |
| J | 31,44 | | 31,26 | | 31,85 | 31,17 | |
| aq | | 16,17 | 15,75 | | | | |

| | *h.* | *i.* | *k.* |
|---|---|---|---|
| Ba | 34,32 | 33,41 | 33,57 |
| J | 32,03 | | 32,68 |
| aq | 15,42 | | |

$Ba^2J^2O^9 + 7$ aq

| | | |
|---|---|---|
| 2 Ba | = 274 | = 34,34 |
| 2 J | = 254 | 31,83 |
| 9 O | = 144 | 18,04 |
| 7 aq | = 126 | 15,79 |
| | 798 | 100. |

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz kein Wasser, bei 240° den ganzen Gehalt, bei 100° (nach *b*) 9,35 Proc., d. h. 4 Mol. = 9,02 Proc.

Unter Umständen, wie es scheint, bei Gegenwart von

mehr freier Säure, erhält man ein Hydrat mit nur 6 Mol. Wasser.

*a*) Salz, aus der Auflösung des vorigen in Ueberjodsäure durch Verdunsten abgeschieden.

1,989 = 1,198 $BaSO^4$ = Ba 0,7044
3,92 $Ag^5JO^6$ = J 0,6527

*b*) Durch Eintropfen von Barytwasser in überschüssige Ueberjodsäure.

2,213 verloren bei 200° 0,305
1,755 = 1,05 $BaSO^4$ = Ba 0,61738
1,002 AgJ = J 0,5415

$Ba^2J^2O^9 + 6$ aq

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ba | 35,40 | 35,18 | 2Ba | = 274 | = 35,13 |
| J | 32,80 | 30,85 | 2J | = 254 | 32,57 |
| aq | | 13,80 | 9O | = 144 | 18,45 |
| | | | 6 aq | = 108 | 13,85 |
| | | | | 780 | 100. |

Langlois hat in dem bei 100° getrockneten Salze (aus der Auflösung von $Na^4J^2O^9$ in $HNO^3$ durch Zusatz von $H^2BaO^2$) 37,06 — 37,32 Ba gefunden. Es war also $Ba^2J^2O^9 + 3$ aq, was 37,74 Ba enthält, da, wie oben bemerkt, das Hydrat mit 7 aq bei 100° 4 aq abgiebt.

Der halb überjodsaure Baryt löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure auf. Die verdünnte Auflösung giebt mit Silbersalzen braunschwarzes fünftel-Perjodat, $Ag^5JO^6$.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gegenständen hinterläfst er einen *unschmelzbaren* Rückstand von fünftel-überjodsaurem Baryt, worauf wir weiterhin bei diesem Salze zurückkommen werden. — In einem bedeckten Tiegel erhitzt, giebt er eine *geschmolzene* Masse, aus welcher durch Wasser sowohl $BaJ^2$ als auch $H^2BaO^2$ ausgezogen wird, während das Unlösliche aus fünftel-überjodsaurem und etwas kohlensaurem Baryt besteht. 100 Th. des Salzes gaben 65,3 Proc. Rückstand.

Wir haben gesehen, dafs aus der Auflösung des halbüberjodsauren Baryts (oder eines basischeren Salzes) in freier Ueberjodsäure das Salz sich wieder ausscheidet. Indessen erhielt ich in einem solchen Falle einmal einen An-

schufs gröfserer röthlich gefärbter Krystalle, die bei der Analyse mehr Jod als Baryum lieferten.

*a*) 1,587 = 0,852 Ba S O⁴ = Ba 0,501
1,005 Ag J = J 0,54313

*b*) 1,1 = 0,586 Ba S O⁴ = Ba 0,3446
0,708 Ag J = J 0,3826

oder in 100:

| | *a.* | *b.* |
|---|---|---|
| Ba | 31,57 | 31,33 |
| J | 34,22 | 34,78. |

Hier sind Ba : J = 5 : 6 At., und die Formel

$$Ba^5 J^6 O^{26} + 18 aq$$

verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| 5 Ba | = 685 | = 31,32 |
| 6 J | = 672 | 34,84 |
| 26 O | = 416 | 19,02 |
| 18 aq | = 324 | 14,82 |
| | 2187 | 100. |

Es entsteht die Frage, ob dieses Salz ein selbstständiges, vielleicht eine Verbindung von normalem und halb überjodsaurem Baryt

$$\left.\begin{matrix} Ba\,J^2\,O^8 \\ 2\,Ba^2\,J^2\,O^9 \end{matrix}\right\} + 18\ aq$$

oder lediglich das letztere, verunreinigt durch anhängende freie Säure $H^5\,J\,O^6$ sey?

Ich untersuchte die Einwirkung des Wassers, und fand, dafs 1,525 einen sauren Auszug gaben, aus welchem 0,033 Ba S O⁴ = Ba 0,0194 und 0,131 Ag J = J 0,0708 erhalten wurden, d. h. 100 Th. hatten an Wasser

| | | At. |
|---|---|---|
| Ba | 1,27 | 1 |
| J | 4,64 | 4 |

abgegeben, so dafs der unlösliche Theil enthalten mufste

| | | At. |
|---|---|---|
| Ba | 30,18 | 1 |
| J | 29,86 | 1 |

und letzterer also $B^2\,J^2\,O^9$ war. War nun das, was das Wasser dem Salz entzog, $H^5\,J\,O^6$ und ein wenig darin aufgelöstes Barytsalz, so erfordern 1,27 Ba 1,18 J und es blei-

ben 3,46 J = 6,21 $H^5JO^6$, was für eine anhängende Verunreinigung eine zu bedeutende Menge seyn dürfte. Ist aber dieses Salz ein selbstständiges, so wird es durch Wasser in halb-überjodsauren Baryt und Ueberjodsäure zersetzt.

III. Zweifünftel- (dreiachtel-) basisches Salz.

Die Auflösung von halb überjodsaurem Baryt in Salpetersäure giebt mit Ammoniak einen starken voluminösen amorphen Niederschlag, der im Ansehen an Thonerde oder phosphorsaure Erden erinnert. Das Filtrat ist frei von Baryt, enthält aber Ueberjodsäure. Jener Niederschlag ist also ein basischeres Salz.

Ganz dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man zu einem Gemisch von einem Barytsalz mit Ammoniak ein überjodsaures Alkali fügt, oder wenn man saure Mischungen der Art mit Ammoniak übersättigt.

Nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft erhält man ein weifses lockeres Pulver, ohne eine Spur krystallinischen Ansehens.

Ich habe viele Versuche angestellt, um die Natur dieser Verbindungen kennen zu lernen, theils durch ihre direkte Analyse, theils dadurch, dafs gewogene oder beliebige Mengen des halb-Perjodats mit Hülfe von möglichst wenig Salpetersäure aufgelöst wurden, worauf in dem abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlage das Verhältnifs Ba : J, und im Filtrat das letztere bestimmt wurde. In der folgenden Uebersicht sind, wenn $Ba^2J^2O^9 + 7$ aq nicht gewogen war, die Jodmengen auf den Ba-Gehalt desselben = 34,34 berechnet. Wurde der J-Gehalt im Filtrat nicht bestimmt, so ist der berechnete in Parenthese beigefügt.

| | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5*a* | 5*b* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Niederschlag | Ba | 33,82 | 33,70 | 34,34 | 34,34 | 34,34 | 34,34 |
| | J | 24,07 | 24,73 | 24,91 | 26,00 | 23,00 | 24,16 |
| Filtrat: | J | (7,76) | 7,12 | (6,92) | 5,90 | (8,83) | (7,67) |
| Gesammtmenge des Jods | | (31,83) | 31,85 | (31,83) | 31,90 | (31,83) | (31,83) |

Hieraus folgt das Atomverhältnifs von J : Ba im Ammoniak-

niederschlage, und das Verhältnifs des J im Filtrat zu dem im Niederschlage:

| | (Im Niederschlag) J : Ba | (Filtrat) (Niederschlag) J : J |
|---|---|---|
| 1. | = 1 : 1,30 | 1 : 3,1 |
| 2. | = 1 : 1,26 | 1 : 3,47 |
| 3. | = 1 : 1,28 | 1 : 3,6 |
| 4. | = 1 : 1,22 | 1 : 4,4 |
| 5 *a*. | = 1 : 1,38 | 1 : 2,6 |
| 5 *b*. | = 1 : 1,32 | 1 : 3,15 |

Natürlich bedingt das eine Verhältnifs das andere, und wenn die Versuche No. 2, 3, 4 J : Ba = 1 : 1,25 = 4 : 5 ergeben, so mufs J : J = 1 : 4 seyn. Wenn aber aus No. 1 und 5 die Proportion 1 : 1,33 = 3 : 4 gefolgert wird, so mufs J : J = 1 : 3 seyn.

Die Versuche No. 4 und 5 sollten die Frage lösen, ob die Menge des Ammoniaks und die Temperatur bei der Fällung von Einflufs auf die Zersetzung des Barytsalzes seyen. In No. 4 wurde die Auflösung mit Ammoniak in geringem Ueberschufs in der Kälte gefällt, während in No. 5 ein starker Ueberschufs angewandt, und das Ganze fast zum Sieden erhitzt, der Niederschlag auch mit heifsem Wasser ausgewaschen wurde. In der That hat nun das zweite Verfahren ein etwas gröfseres Verhältnifs des Ba im Niederschlage nachgewiesen als das erste; es kommen nämlich in jenem auf 12 At. Jod

nach No. 4 14,64 At. Ba
» 5 *a* 16,56 »
» 5 *b* 15,84 »

so dafs man geneigt ist, das erste = 12 : 15 = 4 : 5, das zweite = 12 : 16 = 3 : 4 zu nehmen.

Zwar sind die Differenzen, welche nach den mitgetheilten Versuchen in der Zusammensetzung des durch Ammoniak gefällten basischen Salzes sich ergeben, nicht gerade bedeutend, und man fühlt sich versucht, letzteres unter allen Umständen für denselben Körper zu halten. Sieht man jedoch, dafs die Jodmengen in ihm und dem Filtrat evident

nicht immer in dem nämlichen Verhältnifs stehen, so wird es höchst wahrscheinlich, dafs halb-überjodsaurer Baryt in wenigstens zwei verschiedene basische Salze, in ein *Zweifünftel-*, oder in ein *Dreiachtel-*Perjodat sich verwandeln könne:

$$5\,Ba^2\,J^2\,O^9 + 5\,H^2\,O = \begin{cases} 2\,Ba^5\,J^4\,O^{19} & (A) \\ 2\,H^5\,JO^6 \end{cases}$$

und

$$4\,Ba^2\,J^2\,O^9 + 5\,H^2O = \begin{cases} Ba^8\,J^6\,O^{29} & (B) \\ 2\,H^5\,JO^6 \end{cases}$$

in denen, verglichen mit dem Halb-Perjodat, Ba und J folgende Zahlen haben:

| | | *A.* | *B.* |
|---|---|---|---|
| $Ba^2\,J^2\,O^9$ | | $Ba^5\,J^4\,O^{19}$ | $Ba^8\,J^6\,O^{29}$ |
| Ba | 34,34 | 34,34 | 34,34 |
| J | 31,83 | 25,46 | 23,87 |

No. 3 war als lufttrocknes Pulver zur Untersuchung gewählt. Es verlor über Schwefelsäure 3,2 Proc., bei 200° im Ganzen 13 Proc. Wasser. Diesem Wassergehalt und dem gefundenen Ba entspricht ebensowohl

$$Ba^5\,J^4\,O^{19} + 12\,aq$$

als

$$Ba^8\,J^6\,O^{29} + 20\,aq$$

aber diese zweite Formel entspricht besser als die erste der gefundenen Jodmenge [1]).

### IV. Fünftel-basisches Salz.

Es sind nun 30 Jahre her, seit ich die Angabe Gay-Lussac's, jodsaurer Baryt zerfalle beim Glühen in Baryt, Jod und Sauerstoff, durch Versuche widerlegte [2]), die bewiesen, dafs dieses Salz hierbei ein höchst basisches Perjodat als Rückstand hinterläfst, und dafs die Zersetzung so erfolgt:

1) Schon vor langer Zeit habe ich (Diese Ann. Bd. 44 S. 590) in dem Ammoniakniederschlage im Mittel 42,95 Ba und 5,08 aq gefunden und daraus die Formel $Ba^5\,J^4\,O^{19} + 5$ aq entwickelt.

2) Diese Ann. Bd. 44, S. 577.

$$5\,Ba\,J^2\,O^6 = \begin{cases} Ba^5\,J^2\,O^{12} \\ 4\,J^2 \\ 9\,O^2 \end{cases}$$

Es entweichen $\frac{4}{5}$ des Jods und $\frac{3}{5}$ des Sauerstoffs.

Die Jodate von Strontium und Calcium zeigten dasselbe Verhalten, und so waren hier drei basische Perjodate

$$\ddot{R}^5\,J^2\,O^{12}$$

gebildet worden, die in der Glühhitze unveränderlich sind, und deren entsprechendes Lithion- und Silbersalz sich, wie wir sahen, nun auch gefunden hat.

Diese Fünftel-Perjodate entstehen aber nicht blos durch Erhitzen von Jodaten, sondern auch der minder basischen Perjodate selbst.

*Verhalten von halb-überjodsaurem Baryt beim Glühen.* Erhitzt man das krystallinische Salz $Ba^2\,J^2\,O^9 + 7$ aq, so entweichen Wasser, Sauerstoff und Jod, und es bleibt ein Rückstand, der an sich weifs ist, beim Abkühlen aber durch etwas freies Jod, welches sich condensirt, gelb oder bräunlich wird. Bei diesem Versuche bemerkt man, dafs sich ein Theil Sauerstoff entwickelt, bevor Joddämpfe erscheinen, woraus sich schliefsen läfst, dafs zunächst eine gewisse Menge jodsaurer Baryt entsteht, gleich wie wir gesehen haben, dafs alle Perjodate von K, Na und Ag in der Hitze zunächst Jodate bilden. Auch wurde schon oben bemerkt, dafs, wenn man $Ba^2\,J^2\,O^9 + 7$ aq bei nahe 300° trocknet, ein kleiner Antheil in $Ba\,J^2\,O^6$ und $Ba\,O$ zersetzt werde. Beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure bleibt ersterer zurück, und läfst sich leicht erkennen.

Der Glührückstand von halb-überjodsaurem Baryt gleicht vollkommen demjenigen von jodsaurem Baryt. Behandelt man ihn mit Wasser, so wird er weifs, und das Wasser hat eine kleine Menge Jodbaryum, aber keine Spur Aetzbaryt ausgezogen, denn der Auszug ist neutral. Der weifse Rückstand ist in verdünnter Salpetersäure ganz leicht löslich; Silbersalze fällen die Auflösung, falls sie nur schwach sauer, dunkelbraun ($Ag^5\,JO^6$), wenn sie mehr Säure enthält,

gelb-grün ($Ag^4 J^2 O^9$). Ammoniak giebt einen starken voluminösen Niederschlag, und das Filtrat enthält Baryt, aber keine Ueberjodsäure.

*a*) 4,185 $Ba^2 J^2 O^9 + 7$ aq = 0,669 aq, 0,816 Jod und 2,337 Rückstand.

*b*) 3,449 = 2,011 Rückstand.

*c*) 6,057 = 3,442 Rückstand.

Wenn die Zersetzung in der Art vor sich geht:

$$5(Ba^2 J^2 O^9 + 7 \text{ aq}) = \begin{cases} 2 Ba^5 J^2 O^{12} \\ 6 J,\ 21 O \\ 35 \text{ aq} \end{cases}$$

so hat man:

| | | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | *a.* | *b.* | *c.* |
| $2 Ba^5 J^2 O^{12}$ | = 2262 | = 56,69 | 55,85 | 58,3 [1]) | 56,92 |
| 6 J | = 762 | 19,10 | 19,50 | | |
| 21 O | = 336 | 8,42 | | | |
| 35 aq | = 630 | 15,79 | 15,98 | | |
| | 3990 | 100. | | | |

Ich habe die 58,3 Proc. Rückstand des zweiten Versuchs besonders untersucht. Ihr wässeriger Auszug gab 0,013 $Ba SO^4$ = Ba 0,00764 und 0,03 Ag J = J 0,0162. Der Rest aber war = 1,968 $Ba SO^4$ = Ba 1,1571 und 0,831 Ag J = J 0,4491, d. h. der Glührückstand von 100 Th. $Ba^2 J^2 O^9 + 7$ aq. bestand aus

| | | |
|---|---|---|
| Ba 0,22 | } 0,69 | $Ba J^2$ |
| J 0,47 | | |
| Ba 33,55 | } 57,61 | |
| J 13,02 | | |
| O (11,04) | | |
| 58,30. | | |

Der gesammte Ba-Gehalt = 33,77 bleibt um 0,57 hinter dem berechneten zurück. Die 57,61 aber zeigen die Zusammensetzung des Fünftel-Perjodats

1) Ein anderer Versuch gab 55,6 Proc.

| $Ba^5 J^2 O^{12}$ | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 5 Ba | = 685 | = 60,56 | 58,25 |
| 2 J | = 254 | 22,46 | 22,35 |
| 12 O | = 192 | 16,98 | |
| | 1131 | 100. | |

Es wurde schon gesagt, dafs die salpetersaure Auflösung des Salzes mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, in welchem der ganze Gehalt von Jod, aber nur ein Theil des Baryums sich vorfindet. Dieser Niederschlag gleicht vollständig demjenigen, den Ammoniak in der Auflösung des halb-überjodsauren Salzes bildet.

Schon früher [1]) habe ich das Verhältnifs der Ba-Mengen in der Fällung und im Filtrat bestimmt, und damals gefunden, dafs sich beide = 1116 : 1000 d. h. fast = 1 : 1 verhalten. Ist letzteres der Fall, so ist der Niederschlag *Zweifünftel*-Perjodat, $Ba^5 J^4 O^{19}$, und

$$2\,Ba^5 J^2 O^{12} + 5\,H^2O = \begin{cases} Ba^5 J^4 O^{19} \\ 5\,H^2 Ba O^2 \end{cases}$$

Diese Versuche sind kürzlich wiederholt worden mit dem Glührückstand aus $Ba^2 J^2 O^9$, nachdem derselbe durch Wasser von ein wenig $Ba J^2$ befreit war.

| | | *a.* | *b.* |
|---|---|---|---|
| Niederschlag | J | 20,96 | 22,15 |
| | Ba | 35,70 | 38,46 |
| Filtrat | Ba | 24,86 | 22,10 |
| Gesammtmenge von | Ba | 60,56 | 60,56 |

Hieraus folgt das Atomverhältnifs

| | Niederschlag J : Ba | Nied. Filtrat Ba : Ba |
|---|---|---|
| *a* = | 1 : 1,58 | 1,44 : 1 |
| *b* = | 1 : 1,6 | 1,74 : 1. |

Hiernach könnte man glauben, das neue basische Salz sey ein *Drittel*-Perjodat, $Ba^3 J^2 O^{10}$, und ich bilde

$$Ba^5 J^2 O^{12} + 2H^2O = \begin{cases} Ba^3 J^2 O^{10} \\ 2H^2 Ba O^2. \end{cases}$$

1) A. a. O. S. 581.

Allein ich bin sehr geneigt, das Salz für ident mit dem früheren, also für *Zweifünftel*-Perjodat zu halten, da es nicht ausgewaschen werden kann, ohne Carbonat zu enthalten, welches den Ba-Gehalt des Niederschlags scheinbar vergrößert.

---

Bekanntlich verlieren die Halb-Perjodate von K und Na in starker Hitze $\frac{8}{9}$ ihres Sauerstoffs, und hinterlassen

$$K^4 J^2 O \text{ oder } Na^4 J^2 O,$$

die man gewöhnlich als

$$2KJ,\ K^2O \text{ oder } 2NaJ,\ Na^2O$$

betrachtet. Blos das Natriumsalz zeigt die merkwürdige Erscheinung, dafs es vorher eine Substanz $= Na^4J^2O^8$ bildet, die einer sehr hohen Temperatur bedarf, um $O^2$ zu verlieren. Die mancherlei Ansichten, welche über die Natur dieses Körpers ausgesprochen sind, bedürfen noch einer experimentellen Begründung. Hier will ich nur bemerken, dafs er auch als $2NaJ,\ Na^2O^8$ aufgefafst werden könnte, wiewohl ein solches Superoxyd für sich nicht bekannt ist. Ich habe schon bei Gelegenheit der Entdeckung des fünftel-überjodsauren Baryts die Frage erörtert, ob der Glührückstand auch hier etwa $BaJ^2,\ 4BaO^3$ seyn könnte, woraus durch Einwirkung des Wassers überjodsaurer Baryt gebildet werden könnte, und es gelang mir wenigstens, zu zeigen, dafs ein blofses Gemenge von $BaJ^2$ und $BaO^2$ nach schwachem Glühen eine Masse giebt, die, in Salpetersäure aufgelöst, alle Reactionen des überjodsauren Baryts zeigt.

$$BaJ^2 + 8BaO^2 = \begin{cases} Ba^5J^2O^{12} \\ 4BaO. \end{cases}$$

Ich wollte hier an diese älteren Versuche erinnern, weil es immerhin sehr merkwürdig erscheinen mufs, dafs ein überjodsaures Salz in der Glühhitze bestehen soll, und ich bemerkt habe, dafs das Salz $Ba^5J^4O^{19} + 5\,aq$ schon unter 200° etwas Sauerstoff verliert, so dafs sich die Gegenwart von jodsaurem Baryt in ihm constatiren läfst.

---

Fassen wir das Resultat vorstehender Untersuchungen zusammen, so ergiebt sich die Existenz folgender Barytsalze:

1) Normales $= Ba J^2 O^8$; (nur in aufgelöster Form)
2) Halb $= Ba^2 J^2 O^9$, wasserfrei
   $Ba^2 J^2 O^9 + 6\,aq$ und $7\,aq$
3) Dreifünftel $= Ba^5 J^6 O^{26} + 18\,aq = \begin{cases} Ba\ J^2 O^8 \\ 2Ba^2 J^2 O^9 \end{cases}$
   (Nicht ganz zweifellos.)
4) Zweifünftel $= Ba^5 J^4 O^{19} + 5\,aq$ und $12\,aq$
5) Dreiachtel $= Ba^8 J^6 O^{29} + 20\,aq$ (zweifelhaft)
6) Fünftel $= Ba^5 J^2 O^{12}$.

## Salze von Strontium.

Von diesen Salzen existirt lediglich die Angabe Langlois's, dafs Strontianwasser in einer Auflösung von halbüberjodsaurem Natron in Salpetersäure einen Niederschlag erzeuge, in welchem er 28,31 Proc. Strontium fand.

*Normaler überjodsaurer Strontian.* Kohlensaurer Strontian, in Ueberjodsäure aufgelöst, giebt eine Flüssigkeit, welche im Exsiccator ziemlich grofse, farblose oder schwach röthliche Krystalle liefert.

*a*) 1,69 verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,209, bei 100° noch 0,131, und bis 160° nichts weiter. Sie gaben 0,55 $Sr SO^4 = Sr$ 0,263 und 1,371 $AgJ =$ J 0,7409.

*b*) 2,091 = 0,612 $Sr SO^4 = Sr$ 0,2927 und 1,667 $Ag J =$ J 0,9009.

Oder

| | *a.* | *b.* |
|---|---|---|
| Strontium | 15,56 | 14,00 |
| Jod | 43,84 | 43,08 |
| Wasser (b. 160°) | 20,12 | |

Hiernach ist das Salz normaler überjodsaurer Strontian mit 6 Mol. Wasser,

$$Sr J^2 O^8 + 6\,aq$$

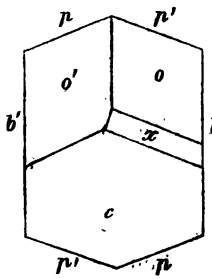
| | | |
|---|---|---|
| Sr | = 88 | = 15,23 |
| 2J | 254 | 43,95 |
| 8O | 128 | 22,12 |
| 6aq | 108 | 18,70 |
| | 578 | 100. |

Die zweite Analyse ist fehlerhaft in der Sr-Bestimmung (berechnet 14,93 aus dem Jodgehalt).

Von den 6 Mol. Wasser gehen 4 über Schwefelsäure fort,

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| 4aq | 12,47 | 12,36 |

Die Krystalle des normalen überjodsauren Strontians gehören wahrscheinlich dem *eingliedrigen* System an. Obwohl öfters von ansehnlicher Gröfse, farblos und durchsichtig oder milchweifs, sind sie doch zu scharfen Messungen wegen der Beschaffenheit ihrer Flächen nicht geeignet. Es sind sechsseitige Prismen $pp'b'$, oft tafelartig nach $b$, mit einer dreiflächigen Zuspitzung durch $o$, $o'$ und $c$ und einer Fläche $x$ zwischen $o$ und $c$. Beistehende Figur giebt einen Durchschnitt. Gefunden wurde:




$p : p' = 142^\circ\ 30'$
$143\ 20$
$30$
$40$

$p : b = 107\ 45$
$108\ 15$

$p' : b' = 108\ 0$
$45$

$b : c = 90\ 30$

$b' : c = 87\ 30$

$b : o = 125\frac{1}{2} - 127^\circ$

$o : o = 117 - 118^\circ$

$o' : b' = 118\frac{3}{4} - 120\frac{1}{2}^\circ$

$p' : c = 142^\circ\ 15' - 143^\circ\ 10'$

$c : x = 148\frac{3}{4} - 149\frac{1}{4}$

$c : o = 99\frac{1}{4} - 102$

$x : o = 130\frac{3}{4}$

$x : p' = 111 - 112\frac{3}{4}$

$o : p' = 116\frac{3}{4} - 117\frac{3}{4}$

$p : c = 144^\circ\ 50'$

$c : o' = 98\ 10$

$o' : p = 118\ 30$

Das Salz ist in Wasser löslich, die Auflösung reagirt stark sauer und giebt mit Ammoniak einen starken Niederschlag.

*Halb-überjodsaurer Strontian* bildet sich auf gleiche Art, wenn die Säure mit kohlensaurem Strontian fast gesättigt wird. Ein Theil schlägt sich nieder, ein anderer scheidet sich aus der sauren Flüssigkeit in Form weifser Krystallrinden ab. Auch durch Auflösen des basischen durch Ammoniak gefällten Salzes in möglichst wenig Ueberjodsäure entsteht dasselbe Salz.

*a*) 3,29 = 1,627 $SrSO^4$ = Sr 0,778 und 2,437 AgJ = J 1,317.

*b*) Um beigemengtes normales Salz zu entfernen, wurde dasselbe Präparat mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei in der That eine gewisse Menge von jenem in Lösung ging und beim Verdunsten krystallisirte. Nach dieser Behandlung verloren 2,488 des lufttrocknen Salzes bis 200° 0,092, und gaben, mit Schwefelsäure abgedampft, 1,388 $SrSO^4$ = Sr 0,6638, während 1,717, in Wasser und etwas Salpetersäure aufgelöst und mit schwefliger Säure reducirt, nach Entfernung des (theilweise) ausgeschiedenen schwefelsauren Strontians, durch Silberlösung 1,247 AgJ = J 0,6739 ergaben.

| | *a.* | *b.* |
|---|---|---|
| Strontium | 23,65 | 26,68 |
| Jod | 40,03 | 39,25 |
| Wasser b. 200° | | 3,70 |

Diese Versuche beweisen, dafs das Salz nach der Behandlung mit kaltem Wasser

$$Sr^2 J^2 O^9 + 4\,aq$$

ist

| | | |
|---|---|---|
| 2Sr | = 176 | = 27,24 |
| 2J | = 254 | 39,32 |
| 9O | = 144 | 22,29 |
| 4aq | = 72 | 11,15 |
| | 646 | 100 |

und dafs es bei 200° $\frac{1}{3}$ des Wassers = 3,72 Proc. verliert.

Die Analyse des nicht ausgewaschenen Salzes würde

$$Sr^5 J^6 O^{26} + 14\,aq = \begin{cases} 2(Sr^2 J^2 O^9 + 4\,aq) \\ Sr\ J\ O^8 + 6\,aq \end{cases}$$

entsprechen:

| | | |
|---|---|---|
| 5 Sr | = 440 | = 23,53 |
| 6 J | 762 | 40,75 |
| 26 O | 416 | 22,25 |
| 14 aq | 252 | 13,47 |
| | 1870 | 100. |

Mit Rücksicht auf das Barytsalz $Ba^5 J^6 O^{26} + 18\,aq$ dürfte auch dieses vielleicht kein blofses Gemenge seyn.

Das von Langlois erwähnte Salz ist entweder identisch mit dem oben beschriebenen oder es enthielt 1 Mol. Wasser weniger ($Sr^2 J^2 O^9 + 3\,aq = 28{,}03$ Proc. Sr).

Aus früheren Zeiten liegen mir noch zwei Analysen vor, welche auf ein Salz mit 1 Mol. aq hindeuten.

| | $Sr^2 J^2 O^9 + aq$ | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| 2 Sr | = 176 | = 29,73 | 30,69 | 30,98 |
| 2 J | 254 | 43,00 | 41,5 | 42,3 |
| 9 O | 144 | 24,23 | | |
| aq | 18 | 3,04 | | |
| | 592 | 100. | | |

## Salze von Calcium.

Das *normale Salz*, $Ca J^2 O^8$, habe ich nicht im reinen Zustande erhalten können; es scheidet sich aus einer freie Ueberjodsäure enthaltenden Auflösung erst bei sehr starker Concentration, und dann stets mit Krystallen der Säure gemengt ab.

*Halb-überjodsaurer Kalk*, $Ca^2 J^2 O^9$, entsteht, wenn man kohlensauren Kalk in einem kleinen Ueberschufs der Säure auflöst, und über Schwefelsäure verdunsten läfst. Die kleinen Krystalle sind meist röthlich gefärbt, und lösen sich in Wasser vollständig auf.

1) 2,68 = 1,965 Ag J = J 1,062; Ca O = 0,457 = Ca 0,32643.

2) 1,772 = 1,3 Ag J = J 0,70253; Ca O 0,322 = Ca 0,23.

3) 2,034 verloren über Schwefelsäure nichts, bei 100° 0,012, bei 200° 0,487 und gaben 1,458 Ag J = J 0,788 und Ca $SO^4$ 0,834 = Ca 0,2503.

4) 1,944 = 1,415 Ag J = J 0,7647 und Ca $SO^4$ 0,744 = Ca 0,219.

5) 2,475 verloren bei 100° 0,075, bei 200° 0,39, bei 250° 0,56.

Oder

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Calcium | 12,18 | 12,98 | 12,30 | 11,27 | |
| Jod | 39,63 | 39,65 | 38,74 | 39,34 | |
| Wasser | | | 23,94 | | 22,62. |

Es ist also

$Ca^2 J^2 O^9 + 9$ aq

| | | |
|---|---|---|
| 2 Ca = | 80 = | 12,50 |
| 2 J = | 254 | 39,70 |
| 9 O = | 144 | 22,50 |
| 9 aq = | 162 | 25,30 |
| | 640 | 100. |

Das Erhitzen des Salzes giebt (wie auch in anderen Fällen) nicht genau den Wasserghalt, denn man findet einen Theil in jodsauren Kalk verwandelt, und beobachtet auch immer die Bildung von etwas kohlensaurem Kalk.

Fällt man eine Auflösung von halb-überjodsaurem Kalk mit Ammoniak, so ist das Filtrat kalkfrei. Der gelatinöse Niederschlag ist, wie beim Baryt, ein basischeres Salz.

Eine ungewogene Menge $Ca^2 J^2 O^9 + 9$ aq wurde mit Ammoniak gefällt; aus dem Niederschlage wurden 0,625 Ca O = Ca 0,5893 und 2,635 Ag J = J 1,424, aus dem Filtrat aber 1,063 Ag J = J 0,5745 erhalten.

Im Ganzen sind auf 40 Ca 135,6 statt 127 Jod gefunden, weil das angewandte Salz eine gewisse Menge $Ca^2 J^2 O^8$ enthielt. Zieht man den Jodüberschufs von dem im Filtrat gefundenen ab, so verhält sich dieses zu dem des Niederschlages wie

$$0{,}4488 : 1{,}424 = 127 : 403 = 3.134$$

also = 1 At: 3 At.

Ferner verhalten sich J: Ca im Niederschlage = 127: 52,5 = $\frac{4}{3}$. 39,4 d. h. = 3 At.: 4 At.

Hieraus folgt, dafs das durch Ammoniak gefällte Salz *dreiachtel-überjodsaurer* Kalk ist,

$$Ca^8 J^6 O^{29}$$

entstanden dadurch, dafs 4 Mol. $Ca^2 J^2 O^9$ sich zersetzen:

$$4\,Ca^2 J^2 O^9 + 5\,H^2 O = Ca^8 J^6 O^{29},\ 2\,H^5 J O^6$$

(Schlufs im nächsten Heft.)

## IV. *Ein Hülfsmittel zur Entwickelung der Gleichung des chemischen Vorganges bei der Mineralbildung; von Prof. G. Tschermak in Wien.*

(Aus den Monatsberichten der Wiener Akademie, vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Wenn der Stoffumsatz, welcher bei einer chemischen Veränderung stattfindet, durch eine Gleichung ausgedrückt werden soll, so ist nichts weiter nöthig, als dafs die Zusammensetzung der auf einander einwirkenden und die der gebildeten Körper bekannt sey; alles Uebrige ergiebt sich aus dem Axiom der Erhaltung der Masse und aus der Unzerlegbarkeit der Elementarstoffe. Wenn z. B. durch die gegenseitige Einwirkung von Harnstoff und salpetriger Säure sich Kohlensäure, Wasser und Stickstoffgas bilden, so wird der Vorgang ausgedrückt durch die Gleichung:

$$N_2 H_4 CO + N_2 O_3 = CO_2 + 2\,H_2 O + 2\,N_2.$$

Es besteht nämlich nicht nur die Bedingung, dafs die Masse vor und nach der Einwirkung dieselbe bleibt, sondern es existiren noch die vier anderen Bedingungen, dafs auch die Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff unverändert bleiben und aus allen diesen Bedingungen, so

wie aus der Zusammensetzung der Körper, ergeben sich die 5 Coëfficienten, welche sagen, dafs immer 1 Mol. Harnstoff und 1 Mol. salpetrige Säure aufeinander einwirken und dabei 1 Mol. Kohlensäure gegen 2 Mol. Wasser und 2 Mol. Stickstoffgas gebildet werden. Wenn also den aufeinander wirkenden Körpern die Moleculargewichte $M_1$, $M_2$, $M_3$ den gebildeten Körpern die Moleculargewichte $m_1$, $m_2$, $m_3$.. zukommen und die Coëfficienten mit $h$, $k$, $l$.. ferner mit $u$, $v$, $w$.. bezeichnet werden, so lautet die allgemeine Gleichung:

$$hM_1 + kM_2 + lM_3 + .. = um_1 + vm_2 + wm_3 + .. \quad A.$$

Aufser dieser aber bestehen immer so viele Specialgleichungen, die als Elementarstoffe bei der Reaction in Betracht kommen.

Die chemischen Vorgänge, durch welche die Mineralien in der Natur gebildet und zerlegt werden, lassen sich, wie begreiflich, ebenso verfolgen und in Gleichungen bringen, wie die Erscheinungen, welche wir im Laboratorium veranlassen, doch ist in allen Fällen, in welchen wir den Vorgang nicht nachahmen können, das Ziel mit vielen Schwierigkeiten umgeben. Die Natur bringt in aufgelöster Form die Körper herbei, welche aufeinander und auf bereits vorhandene Mineralien einwirken, und läfst von den neugebildeten Körpern den einen und den anderen zurück. Aus diesen hinterlassenen Spuren versuchen wir dann zu errathen was vorgefallen.

Von den hierher gehörigen Fällen wähle ich jenen, in welchem ein früher vorhandenes Mineral verändert wurde, und der neugebildete Körper oder das Gemenge von neuen Verbindungen, welche als Rückstand geblieben sind, noch die Krystallform des ursprünglichen Minerals an sich trägt, so dafs die ursprüngliche Zusammensetzung bekannt ist. Demnach wäre $M_1$ und $m_1$ gegeben. Was zunächst zu bestimmen ist, sind die Coëfficienten $h$ und $u$. Sind diese bekannt, dann lassen sich oft auch die übrigen Glieder der Gleichung ermitteln.

Die Berechnung dieser Gröfsen gelingt häufig durch Berücksichtigung der Volumverhältnisse resp. des Eigengewich-

tes. G. Bischof hat bei verschiedenen Gelegenheiten gezeigt [1]) wie wichtig die Zuhülfenahme des Eigengewichtes bei Beurtheilung der Erscheinung sey, welche uns in den Umwandlungspseudomorphosen vorliegt, auch andere Beobachter haben zuweilen davon Gebrauch gemacht und ich selbst darf einige Resultate als die meinigen anführen, welche auf diesem Wege erlangt wurden [2]). Die Methode gestattet aber eine allgemeinere Entwicklung.

Ist für den ursprünglichen Krystall $P$ das Gewicht in Grammen, $V$ das Volum in CC. und $S$ das Eigengewicht, ferner $p$ das Gewicht der daraus entstandenen Pseudomorphose, $v$ das wahre Volum des Rückstandes, $s$ dessen Eigengewicht; nennt man ferner mit Rücksicht darauf, dafs die Pseudomorphose auch porös seyn kann, deren Volum, wie es der Umrifs derselben ergiebt, $v'$, endlich deren scheinbares Eigengewicht $s'$, so hat man:

$$P = SV \text{ und } p = sv = s'v'.$$

Mit Rücksicht auf die obige Gleichung $(A)$ hat man ferner:

$$P : p = hM_1 : um_1$$

und es ergiebt sich demnach [3])

$$\frac{h}{u} = \frac{m_1}{M_1}\frac{SV}{sv} = \frac{m_1}{M_1}\frac{SV}{s's'} \quad \ldots\ldots 1.$$

so wie auch die Gleichung:

$$\frac{V}{v} = \frac{s}{S}\frac{hM_1}{um_1} \quad \ldots\ldots 2.$$

Für den Fall, dafs der Rückstand zwar porös ist, aber die-

1) Lehrbuch der phys. u. chem. Geologie 2. Auflage Bd. I, S. 192, Bd. III S. 834 u. a. a. O.

2) Beobachtungen an Pseudomorphosen in den Sitzungsberichten d. Wiener Akademie Bd. 49, S. 330, Bd. 53, S. 523.

3) Wofern das ursprüngliche Mineral keine einfache Verbindung, sondern eine isomorphe Mischung, und ebenso der Rückstand ein Gemenge bekannter Verbindungen ist, dann hat man:

$$P : p = (hM_1 + kM_2 + \ldots) : (um_1 + vm_2 + \ldots)$$

Die Verhältnisse $h : k : \ldots$ und $u : v : \ldots$ sind dann durch die chemische Analyse zu bestimmen und es ergiebt sich hieraus, so wie aus $P : p$ das Verhältnifs $h : u$ etc.

selbe Gestalt und Gröfse hat, wie der ursprüngliche Krystall, ist $V = v'$ und es folgt nach dem Vorigen:

$$P : p = S : s' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3.$$

Um zu berechnen, wie viel von dem Rückstande aus 100 Gewichtstheilen des ursprünglichen Minerals hervorgegangen ist, benutzt man die Gleichung:

$$p = 100 \frac{s}{S}$$

das Verhältnifs der Coëfficienten aber bestimmt sich durch:

$$\frac{h}{u} = \frac{m_1}{M_1} \frac{s'}{S} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4.$$

Für den Fall endlich, dafs der Rückstand vollständig dicht und porenfrei ist und dafs die Pseudomorphose dieselbe Gestalt und Gröfse hat, wie der ursprüngliche Krystall, ist $s = s'$ und $v = v' = V$ und es bestehen dann die Beziehungen:

$$P : p = S : s \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5.$$

$$\frac{h}{u} = \frac{m_1}{M_1} \frac{S}{s} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6.$$

Aus 100 Gewichtstheilen des ursprünglichen Minerals entstehen in solchem Falle

$$p = 100 \frac{s}{S}$$

Theile. Für den häufigen Fall, dafs aus 1 Mol. der ursprünglichen Verbindung wieder 1 Mol. der neuen gebildet wird und als Rückstand bleibt, hat man:

$$S : s = M_1 : m_1 \text{ oder } \frac{M_1}{S} = \frac{m_1}{s}$$

d. h. die Eigengewichte verhalten sich wie die Moleculargewichte oder die specifischen Volume beider Verbindungen sind gleich.

In dem Vorhergehenden wurde der Fall in Betracht gezogen, dafs eine Pseudomorphose gleiche Gestalt und Gröfse habe, wie der ursprüngliche Krystall. Da nun bei unseren Beobachtungen die ursprüngliche Gröfse nicht zu bestimmen ist, so frägt es sich, ob es Mittel giebt, die Gleichheit zu constatiren. Die Beantwortung ergiebt sich aus den Beobach-

tungen über die Bildungsweise der Pseudomorphosen. Die chemische Veränderung erfolgt meist von aufsen her, selten von innen aus gegen die Rinde zu, in manchen Fällen verbreitet sie sich mittelst feiner Risse und Sprünge durch den Krystall.

Die Umwandlung erfolgt von aufsen her. Vermindern dabei die Theilchen ihr Volum, so entsteht ein gleichmäfsig poröser Rückstand mit Beibehaltung der Krystallform und des Volums oder es entsteht ein dichter Rückstand und dieser zeigt sehr bedeutende Gestaltänderung, die Form erscheint, wofern sie noch erkennbar, wie ausgezehrt, die Flächen sind eingesunken, die Winkeldimensionen sind unregelmäfsig verändert. Vermehren die Theilchen ihr Volum, dann erfolgt ein Aufblähen, es verändert sich die Gestalt mit dem Volumen. Bleibt das Volum der Theilchen nach der Veränderung das Gleiche, so ändert sich Gestalt und Gesammtvolum natürlich nicht.

Die Veränderung beginnt von innen aus. Vermindern die Theilchen dabei das Volum, so bildet sich ein poröser Rückstand, welcher Form und Volum behält. Vermehrt sich das Volum der Theilchen, dann mufs der Krystall zerspringen. Bleibt das Volum der Theilchen ungeändert, so erhält sich die Form und das Gesammtvolum.

Die Umwandlung schreitet in den Sprüngen vor, welche in Folge der Spaltbarkeit entstehen. Sowohl bei Vermehrung als bei Verminderung des Volums der Theilchen geschieht es dann zuweilen, dafs in der Zone der Spaltbarkeit die Winkeldimensionen fast ungeändert bleiben.

Wenn der letzte Fall ausgenommen wird, so folgt aus dem Angeführten, dafs jedesmal, wenn an dem Rückstande die Form des ursprünglichen Krystalles vollständig erhalten blieb, auch das äufsere Volum denselben bei der Umwandlung sich unverändert erhielt, also $V = v$ anzunehmen ist. Auch der letzte Fall führt zu keiner Täuschung, wofern man die mikroskopische Untersuchung des Rückstandes, welche die genannte Bildungsweise desselben erkennen läfst, nicht vernachlässigt.

Es wurde vorhin auch das scheinbare Eigengewicht als ein Beobachtungsdatum eingeführt. Diese Gröfse kann man bei feinporösen Körpern in der Weise annähernd bestimmen, dafs man ein Pyknometer mit Quecksilber füllt, in der Wanne umkehrt, den zu prüfenden Körper in Form von gröfseren Stücken darin aufsteigen läfst und im übrigen so verfährt, wie bei der Bestimmug des wahren Eigengewichtes. Die erhaltene Zahl ist mit dem Eigengewicht des Quecksilbers zu multipliciren, ferner ist eine Correction hinzuzufügen, welche man erhält, wenn man mit gleich grofsen Stücken eines dichten Körpers, dessen Eigengewicht bekannt ist, einen Parallelversuch ausführt.

## Beispiele.

Um den Fall zu beleuchten, in welchem der Rückstand dasselbe Volum wie der ursprüngliche Krystall aber poröses Gefüge zeigt, wähle ich die Veränderung des Pyromorphit $Pb_5 P_3 O_{12} Cl$ zu Bleiglanz $Pb S$. [1])

Bei dieser Umwandlung hinterbleibt der Bleiglanz in der Form des Pyromorphit, der Rückstand ist porös und besteht, wie Haidinger gezeigt hat, aus regelmäfsig angeordneten Bleiglanzwürfelchen. [2]) Das Eigengewicht des reinen Pyromorphit ist nach Kersten's Beobachtungen 7,05. Das scheinbare Eigengewicht des Bleiglanzrückstandes bestimmte ich zu 6,1. Es berechnet sich nunmehr nach (4) die Gröfse $\frac{h}{u} = 0{,}204$ wofür $\frac{1}{5}$ zu nehmen ist. Denkt man sich die Veränderung durch Schwefelwasserstoff hervorgebracht, so ergiebt sich die Gleichung

$$Pb_5 P_3 O_{12} Cl + 5 H_2 S = 5 Pb S + 3 H_3 P O_4 + H Cl$$

Dieses Beispiel, so wie die folgenden zeigen, dafs man auch bei Pseudomorphosen nicht die Annahme zu machen braucht, es sey dieser oder jener Bestandtheil bei der Umwandlung

1) $H = 1$, $Cl = 35{,}5$, $P = 31$, $O = 16$, $S = 32$, $Si = 28$, $Pb = 207$ etc.

2) Breithaupt hat, durch das scheinbare Eigengewicht dieses Rückstandes verleitet, denselben für verschieden vom Bleiglanz erklärt und Sexangulit genannt.

constant geblieben, denn durch Berücksichtigung des scheinbaren Eigengewichtes ergiebt sich sogleich, wie viel von den Stoffen des ursprünglichen Minerals in der Pseudomorphose zurück geblieben ist. So erfährt man im vorliegenden Falle aus der Gleichung (3), dafs aus 100 Theilen Pyromorphit 86,6 Theile Bleiglanz hervorgehen. Nun enthalten 100 Theile Pyromorphit 76,3 Theile Blei, und 86,6 Theile Bleiglanz enthalten 75 Theile Blei, folglich ist bei dem Processe dieser Bestandtheil der Menge nach constant geblieben.

Die folgenden Beispiele beziehen sich auf die Erscheinung, dafs der Rückstand bei unveränderter Form dichte Struktur zeigt.

1. Verwandlung des Tremolith $Ca\,Mg_3\,Si_4\,O_{12}$ in Talk $H_2\,Mg_3\,Si_4\,O_{12}$. Die Form bleibt ungeändert, wie Scheerer gezeigt hat. Nach Rammelsberg ist für reinen Tremolith $S = 2{,}93$ und nach Scheerer für Talk von dieser Zusammensetzung $s = 2{,}78$. Es berechnet sich nach (6) die Gröfse $\frac{h}{u} = 0{,}957$ wofür 1 zu nehmen ist. Wenn diese Umwandlung durch Kohlensäure und Wasser bewirkt wird, so besteht die Gleichung:

$$Ca\,Mg_3\,Si_4\,O_{12} + H_2O + CO_2 = H_2\,Mg_3\,Si_4\,O_{12} + Ca\,CO_3$$

2. Verwandlung des Disthen $Al_2\,Si\,O_5$ in Damourit $2H_2O\,.\,K_2O\,.\,2Al_2O_3\,.\,6\,Si\,O_2$. Der Damourit findet sich in völlig dichtem Zustande in der Form des Disthen. Für Disthen hat man nach der Beobachtung von Mohs an einer weifsen Abänderung $S = 2{,}599$; das Eigengewicht des dichten Damourit ist nach meiner Beobachtung $s = 2{,}806$, daraus folgt nun $\frac{h}{u} = 6{,}20$, wofür 6 zu nehmen seyn wird. Mit Weglassung des intervenirenden Säureradicales lautet die Reactionsgleichung

$$6\,Al_2SiO_5 + K_2O + 2H_2O = 2H_2O\,.\,K_2O\,.\,3Al_2O_3\,.\,6\,SiO_2 + 3Al_2O_3.$$

Bei dieser Umwandlung wird demnach Thonerde fortgeführt. Dieses Beispiel zeigt, wie wichtig die Berücksichtigung

der Volumverhältnisse sey, denn bisher wurde angenommen, die Menge der Thonerde bleibe constant

3. Verwandlung des Cuprit $Cu_2O$ in Malachit $H_2CuO_2 . CuCO_3$. An den grünen Oktaëdern von Chessy, welche aus Malachit bestehen und im Innern noch einen Kern von Cuprit enthalten, sieht man den Malachit im dichten Zustande. Die Form des Cuprit ist ziemlich gut erhalten, doch erkennt man eine geringe Aufblähung. Das Eigengewicht des Cuprit ist nach Mohs $S = 5{,}992$, das des Malachit nach demselben Beobachter $s = 4{,}008$ und man erhält $\frac{h}{u} = 2{,}31$. Man könnte vielleicht im Zweifel seyn, ob hier 2 oder 2,333 anzunehmen sey, doch folgt aus dem ein wenig aufgeblähten Zustande der Pseudomorphose, dafs die für $\frac{h}{u}$ erhaltene Zahl gegen die Wahrheit etwas zu grofs seyn müsse, daher man die Zahl 2 adoptiren wird. Nimmt man zu diesem Resultat noch hinzu, was von Knop als wichtiges Gesetz für die Umwandlung des Cuprit hervorgehoben wurde, dafs nämlich der Cuprit durch verdünnte Säuren in das entsprechende Kupferoxydsalz und in metallisches Kupfer zerlegt wird, so erkennt man, dafs der hier zu betrachtende Vorgang aus zwei Theilen besteht, welche unmittelbar aufeinander folgen.

$$2Cu_2O + 4CO_2 + 2H_2O = 2H_2CuC_2O_6 + Cu_2$$
$$Cu_2 + O_2 + H_2O + CO_2 = H_2CuO_2 . CuCO_3$$

Im ersten Theile des Vorganges wird also Bicarbonat gebildet und fortgeführt, im zweiten Theile entsteht aus dem zurückgebliebenen Kupfer nach der Oxydation Malachit. So lange bei diesem Spiele Cuprit vorhanden ist, geht der Process so fort, wie ihn die beiden Gleichungen angeben. Sobald aber aller Cuprit verschwunden ist, mufs die freie Kohlensäure auch den gebildeten Malachit angreifen, welcher früher durch den Cuprit beschützt worden. Daher werden sich Pseudomorphosen von Malachit, welche aus Cuprit hervorgegangen sind, nur selten erhalten können, sobald sie keinen Cuprit mehr enthalten. Die Erfahrung bestätigt diese

Voraussage, denn wie bekannt, sind derlei Pseudomorphosen ohne Cupritkern fast immer hohl oder unregelmäfsig löcherig. Für den Fall, dafs der Vorgang eben bis zum Verschwinden des Cuprit gediehen ist, findet man nach (2), dafs $\frac{V}{v} = 1{,}15$, d. h. dafs bei der Umwandlung eine Volumvermehrung von 15 Proc. eingetreten sey. Weil in den gut erhaltenen Pseudomorphosen noch ein Kern von Cuprit vorhanden ist, bemerkt man bei diesen wenig von der Aufblähung.

4. Verwandlung des Pyrit $FeS_2$ in Brauneisenerz $H_6Fe_4O_9$. Für Pyrit hat man nach Kenngott und Zepharovich $S = 5{,}1$ und für Brauneisenerz nach meiner Bestimmung 3,97 wonach $\frac{h}{u} = 4{,}00$ und dem entsprechend

$$4FeS_2 + 15O_2 + 11H_2O = H_6Fe_4O_9 + 8H_2SO_4$$

die Gleichung ist natürlich noch unvollständig, denn damit das Brauneisenerz bestehen könnte, mufs die Einwirkung der Schwefelsäure durch ein Oxyd aufgehoben seyn.

5. Veränderung des Magnetit zu Eisenglanz. Am Vesuv kommen auf Laven zuweilen eisenschwarze Oktaëder vor, welche aus regelmäfsig angeordneten Eisenglanzblättchen zusammengesetzt sind und nach Scacchi und Rammelsberg durch Umwandlung von Magnetit gebildet wurden. Für Magnetit ist nach Rammelsberg $S = 5{,}185$ und für Eisenglanz $s = 5.303$ zu nehmen, woraus $\frac{u}{h} = 1{,}483$ folgt. Dafür ist $\frac{3}{2}$ zu setzen und dieses führt zu der Gleichung

$$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$$

wofern freier Sauerstoff als die Umwandlung bewirkend gedacht wird.

6. In den angeführten Beispielen wurden nur ausgemachte Umwandlungserscheinungen citirt; hier möge noch eine Veränderung besprochen werden, die von einigen Forschern als eine blofse »Verdrängung« angesehen worden ist, nämlich die Umwandlung von Quarz $SiO_2$ in Steatit. Ohne hier entscheiden zu wollen, ob eine Verdrängung oder eine Umwandlung anzunehmen sey, führe ich blofs an was

die Rechnung ergiebt, wenn man die letztere Ansicht verfolgt. Für Quarz ist nach den Beobachtungen von Schaffgotsch $S = 2{,}653$, während für Steatit $s = 2{,}780$ gilt, dieselbe Zahl wie für Talk. Es berechnet sich $\frac{h}{u} = 6{,}01$, so dafs man die Gleichung

$$6\,Si\,O_2 + 3\,H_2\,Mg\,O_2 = H_2\,Mg_3\,Si_4\,O_{12} + 2\,H_2\,Si\,O_3$$

für die Umwandlung adoptiren kann.

Um endlich auch ein Beispiel zu citiren, welches die Erscheinung betrifft, dafs der Rückstand die Gestalt des ursprünglichen Minerals fast unverändert zeigt, dennoch aber an Volum zugenommen hat, erinnere ich an den Serpentin, welcher aus Olivin hervorgegangen ist und die Form des letztern an sich trägt. Vor kurzem habe ich in einer Schrift über Serpentinbildung gezeigt [1]), dafs in den Olivinkrystallen die Umwandlung zu Serpentin so fortschreitet, dafs immer den Spaltflächen parallel neue Sprünge entstehen und an den Wänden dieser Klüfte ein serpentinartiges Mineral aus der Olivinsubstanz gebildet wird. Das Fortschreiten der Zertrümmerung und Zerspaltung ist nur daraus erklärlich, dafs die Theilchen des neugebildeten Minerals ein gröfseres Volum einnehmen, als die des ursprünglichen. Trotzdem bleibt die Form ziemlich gut erhalten. Haidingers Messungen an solchen Pseudomorphosen haben gezeigt, dafs zwar Aenderungen der Winkel bis zu 3° vorkommen, jedoch in der Zone der Spaltbarkeit die Dimensionen bedeutend weniger alterirt werden.

Die Volumänderung ist im vorliegenden Falle immerhin erwiesen, daher die vorhin behandelte Methode nicht anwendbar erscheint. Nun ist aber aus den Beobachtungen über die Umbildung der Olivinmassen zu Serpentin bekannt, dafs bei diesem Vorgange (abgesehen von den Umwandlungen der Eisenverbindung) blofs Magnesiacarbonat ausgeschieden wird, daher für den eisenfreien Olivin die Gleichung

$$2\,Mg_2\,Si\,O_4 + 2\,H_2\,O + C\,O_2 = H_4\,Mg_3\,Si_2\,O_9 + Mg\,C\,O_3$$

gelten müsse. Diesem Ausdrucke zufolge berechnet sich

1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie Bd. 56, Abth. I, S. 283.

nun aus (2) eine Volumzunahme von 25 Proc., wenn nach Rammelsberg für Olivin $S = 3{,}243$ für Serpentin $s = 2{,}557$ genommen wird. Der gewöhnliche Olivin im Olivinfels enthält immer gröfsere Mengen von Eisensilicat, dafs bei der Umwandlung in Magnetit und Kieselsäure zerfällt. Defshalb ist bei der Verwandlung des Olivinfels in Serpentin die Volumvermehrung nicht bedeutend.

## V. *Ueber die gleichzeitigen Variationen von specifischem Volumen, Krystallgestalt und Härte; von Dr. Albr. Schrauf.*

Da die Bildung eines Krystalles den Uebergang der Substanz aus dem labilen Gleichgewichtszustande in den stabilen bedeutet, und nur durch eine möglichst symmetrische Gruppirung der Atome zu erreichen ist, so erhellt, dafs das Volumen einer krystallisirten Verbindung auch von der Krystallgestalt abhängig gedacht werden kann.

Den ersten Anstofs zur Ermittelung der bezüglichen Gesetze hat Kopp (Pogg. Ann. Bd. 47, S. 133) gegeben. Bei seinen Untersuchungen fand er nämlich, dafs die specifischen Volumina von

| | | |
|---|---|---|
| Magnesium | $d = 1{,}01$ | $V = 25{,}06$ |
| Calcium | $d = 1{,}64$ | $V = 25{,}02$ |

dann von

| | | |
|---|---|---|
| Strontium | $d = 2{,}86$ | $V = 30{,}14$ |
| Baryum | $d = 4{,}55$ | $V = 30{,}19$ |

wären. Da die angeführten Stoffe unzweifelhaft isomorphen Gruppen angehören, so hat Kopp darauf hingewiesen, dafs die Isomorphie durch die Gleichheit der spec. Volumina bedingt ist. Dieser für die Folge fruchtbringende Satz verdankt jedoch nur den, damals noch ungenauen Bestimmungen von Magnesium und Strontium sein Entstehen. Die

jetzt bekannten Zahlen ergeben für das Volumen der verglichenen Stoffe nicht mehr gleiche Werthe. Trotzdem war die Aufstellung dieses Zusammenhanges zwischen Volumen und Krystallform von einigem Einflusse.

Bereits Schröder stellte (Pogg. Ann. Bd. 50) folgende Gesetze für die Isomorphie auf:

1. Einfache Körper sind isomorph, wenn dieselben innerhalb bestimmter Temperaturgränzen ein nahe gleiches spec. Volumen haben.

2. Zusammengesetzte Körper sind isomorph, wenn sie aus isomorphen Elementen ähnlich zusammengesetzt sind, d. h. wenn die entsprechenden Elemente derselben in solchen Condensationen in den Verbindungen enthalten sind, bei welchen ihre spec. Volumina nahezu gleiche Werthe haben.

Wohl hat Schröder diese allgemein formulirten Gesetze zurückgezogen, doch sind dieselben im beschränkteren Sinne auch dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht widersprechend. An diese Sätze von Schröder schliefst sich unmittelbar das von Kopp aufgestellte Gesetz:

3. Die specifischen Volumina isomorpher Verbindungen bilden eine arithmetische Reihe, mit welcher entweder gleich oder entgegengesetzt die Reihe der krystallographischen Dimensionen und Winkel verläuft.

Dieses Gesetz hat wohl Kopp schon an einigen isomorphen Reihen [1]) bewiesen, doch lassen sich diese Verhältnisse nach einer anderen [2]) Methode genauer erörtern.

Stellt man gröfsere Reihen von isomorphen Körpern mit ihren Winkeln und Axenwerthen zusammen und vergleicht mit den Differenzen derselben die Differenzen ihrer specifischen Volumina $V$, so verlaufen dieselben entweder gleich oder entgegengesetzt. Anders verhalten sich hingegen die Differenzen, wenn man das specifische Volumen mit dem Volumen der krystallographischen Grundgestalt (Kr V) vergleicht.

1) Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 36. Pogg. Ann. Bd. 52, S. 262.

2) Schrauf, Lehrb. d. ang. Physik. d. Krystalle, S. 40.

Man kann das Krystallvolumen annähernd in der Weise berechnen, dafs man die isomorphe Grundgestalt als Ellipsoïd mit den betreffenden Axen $a$, $b$, $c$ annimmt, wodurch

$$\text{Kr V} = \tfrac{4}{3}\pi(a\,b\,c)$$

wird. Der constante Factor $\frac{4}{3}\pi$ kann vernachlässigt werden, da es sich nur um relative Werthe handelt.

Stellt man diese so berechneten Krystallvolumina mit den spec. Volumina bei isomorphen Reihen zusammen, so ersieht man, dafs beide Reihen Differenzen mit gleichem Vorzeichen bilden.

Als Beispiele können hervorgehoben werden in dem:

I. Pyramidalen Krystallsysteme:

Wulfenit, Stolzit, Scheelit.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $PbMO_4$ | V = 55,9 | | $a:b:c$ = 1 : 1 : | 1,5728 |
| $PbWO_4$ | 55,4 | | | 1,5667 |
| $CaWO_4$ | 47,5 | | | 1,4846. |
| $PbMO_4$ | V = 55,9 | (101) (001) = | 57° 33′ Kr V = | 1,5728 |
| $PbWO_4$ | 55,4 | | 57° 27′ | 1,5668 |
| $CaWO_4$ | 47,5 | | 56° 1′ | 1,4846. |

II. Orthohexagonalen Krystallsysteme:

1. Reihe: Corund, Eisenglanz [1]).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | V = 25,3 | | $a:b:c = \sqrt{3}$ : 1 : | 1,3624 |
| $Fe_2O_3$ | 30,5 | | | 1 : 1,3655 |
| $Al_2O_3$ | V = 25,3 | (001) $(1\bar{1}1)$ = | 57° 34′ Kr V = | 2,361. |
| $Fe_2O_3$ | 30,5 | | 57° 37′ | = 2,365. |

2. Reihe: Natronsalpeter, Calcit, Manganit, Sphärosederit, Magnesit, Willemit.

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a*) $NaNO_3$ | V = 37,9 | $a:b:c = \sqrt{3}$ : 1 : | 0,8265 |
| *b*) $CaCO_3$ | 36,8 | | : 0,8510 |
| $MnCO_3$ | 31,9 | | : 0,8212 |
| $FeCO_3$ | 30,3 | | : 0,8185 |
| $MgCO_3$ | 27,8 | | : 0,8093 |
| $ZnCO_3$ | 28,0 | | : 0,8064. |

1) Messungen von Kokscharow, Mater. I.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *a*) $NaNO_3$ | V = 37,9 | (001) (1$\bar{1}$1) = | 43° 40′ | Kr V = 1,431 |
| *b*) $CaCO_3$ | 36,8 | | 44° 36′ | 1,474 |
| $MnCO_3$ | 31,9 | | 43° 28′ | 1,422 |
| $FeCO_3$ | 30,3 | | 43° 20′ | 1,417 |
| $MgCO_3$ | 27,8 | | 43° 4′ | 1,402 |
| $ZnCO_3$ | 28,0 | | 42° 57′ | 1,397. |

### III. Prismatischen Systeme.

1. Reihe. Kalisalpeter, Witherit, Strontianit, Cerussit, Arragonit.

| | | |
|---|---|---|
| *a*) $KNO_3$ | V = 47,9 | *a* : *b* : *c* = 1,7124 : 1 : 1,2034 |
| *b*) $BaCO_3$ | 45,6 | 1,6765 : 1 : 1,2454 |
| $SrCO_3$ | 41,1 | 1,6423 : 1 : 1,1836 |
| $PbCO_3$ | 40,8 | 1,6394 : 1 : 1,1853 |
| $CaCO_3$ | 33,9 | 1,5898 : 1 : 1,1443 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *a*) $KaNO_3$ | V = 47,9 | (110) ($\bar{1}$10) = | 60° 36′ | Kr V = 2,065 |
| *b*) $BaCO_3$ | 45,6 | | 61° 30′ | 2,093 |
| $SrCO_3$ | 41,1 | | 62° 41′ | 1,944 |
| $PbCO_3$ | 40,8 | | 62° 30′ | 1,943 |
| $CaCO_3$ | 33,9 | | 63° 50′ | 1,818. |

2. Reihe: Baryt, Anglesit, Cölestin.

| | | |
|---|---|---|
| $BaSO_4$ | V = 52,1 | *a* : *b* : *c* = 1,3124 : 1 : 0,8143 |
| $PbSO_4$ | 48,1 | 1,2904 : 1 : 0,7863 |
| $SrSO_4$ | 46,9 | 1,2837 : 1 : 0,7814. |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $BaSO_4$ | V = 52,1 | (110) ($\bar{1}$10) = | 74° 36′ | Kr V = 1,069 |
| $PbSO_4$ | 48,1 | | 75° 28′ | 1,014 |
| $SrSO_4$ | 46,9 | | 75° 42′ | 1,003. |

Aus diesen Beispielen lassen sich nachfolgende zwei Sätze ableiten, welche sich den von Schröder und Kopp aufgestellten Gesetzen vollkommen anschliefsen.

4. Während die Differenzen der Winkel und specifischen Volumina von Stoff zu Stoff in isomorphen Reihen auch entgegengesetze Vorzeichen haben können, bilden hingegen die Krystallvolumina und spec. Volumina gleichmä-

fsig zu- oder abnehmende, parallel laufende Reihen für krystallographisch und chemisch isomorphe Reihen.

5. Für blofs krystallographisch isomorphe Körper ohne chemische Verwandtschaft sind wohl die spec. und Krystallvolumina nahe gleich, jedoch die gesetzmäfsige Identität der Vorzeichen der Differenzen scheint hier zu fehlen.

Für diesen letzteren Satz (5) sprechen in der früheren Aufzählung mit *a*) und *b*) bezeichneten Isomorphien.

---

Diese zwei von mir aufgestellten Sätze, könnte man, wie ich glaube, auch zur Erklärung einiger Verhältnisse der *Pseudomorphosen* benutzen.

Da für die obigen isomorphen Substanzen sowohl die specifischen als auch die Krystallvolumina abnehmende Reihen bilden, so kann man wohl annehmen, dafs der Eintritt eines kleineren Krystallmolecüls in einen bereits vorhandenen Krystall leichter erfolgen wird als der entgegengesetzte Fall, weil im letzteren das eintretende Krystalltheilchen keinen für sich genügenden Platz durch den Austritt eines der früheren Verbindung erhält.

Es scheint somit die volumetrisch gröfsere Verbindung die der Umwandlung am meisten fähige zu seyn. Um diefs zu erklären, kann ich auf die Umwandlungen des kohlensauren Kalkes durch Aufnahme eines oder des anderen Bestandtheiles erinnern. Calcit, das Anfangsglied seiner isomorphen Reihe, erleidet, wie bekannt, die meisten Veränderungen durch Mischung mit isomorphen Verbindungen — Arragonit hingegen, als das kleinste Glied seiner Reihe, erleidet wenig Modificationen, während sich aus dem gröfsten Gliede dieser Reihe, aus Witherit, die Minerale Barytocalcit und Alstonit bilden. Für die Ableitung dieser beiden letztgenannten Mineralien aus Witherit spricht wohl zur Genüge das vorwiegende Vorkommen von beiden auf der Hauptlagerstätte des Witherit zu Alston Moor in Cumberland.

Von der gesetzmäfsigen Anordnung der kleinsten Theilchen im Krystall und von deren Aufbau und Gefüge scheint aber nicht blofs das Volumen, sondern auch die *Härte* abzuhängen.

Dafs die Härte in Beziehung zur Substanz stehe, hat zuerst Kenngott angegeben [1]), indem er darauf hinwies, dafs die Variationen der Härte proportional der Atomdistanz sind.

Nimmt man keine Rücksicht auf die Atomistik, so erkennt man, dafs die mittlere [2]) Härte jedenfalls direct proportional der Masse und verkehrt proportional dem Raume, welchen die Masse einnimmt, seyn mufs, da die Härte nur der Ausdruck des passiven Widerstandes der Materie ist.

Auf Grund dieser Beziehungen habe ich folgende Gesetze aufgestellt [3]).

I. Die Härte allotroper Körper ist deren Dichte proportional.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *a*) | Arragonit | $CaCO_3$ | D = 2,953 | H = 3,5 — 4,0 |
| | Calcit | | 2,72 | 2,5 — 3,5 |
| *b*) | Rutil | $TiO_2$ | D = 4,26 | H = 6 — 6,5 |
| | Brookit | | 4,15 | 6 |
| | Anatas | | 3,90 | 5,5 — 6,0. |

2. Tesseral krystallisirende Substanzen von chemisch analoger Zusammensetzung haben eine Härte, die für die betreffende Reihe dem specifischen Volumen proportional ist.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *a*) | Bleiglanz | PbS | V = 31,8 | H = 2,5 |
| | Greenockit | CdS | 29,9 | 3,0 — 3,5 |
| | Zinkblende | ZnS | 24,0 | 3,5 — 4,0 |
| | Manganblende | MnS | 21,8 | 3,5 — 4,0 |
| | Pyrrothin | FeS | 19,6 | 3,5 — 4,5 |
| *b*) | Pyrit | $FeS_2$ | V = 24,0 | H = 6,0 — 6,5 |
| | Hauerit | $MnS_2$ | 34,0 | 4,0. |

1) Kenngott, Jahrb. d. geol. Reichsanstalt, Wien 1852.

2) Man kann sich daher mit den Angaben der Mohs'schen Skale begnügen.

3) Schrauf, Lehrb. phys. Mineral. II. Band. Lehrb. Physik d. Krystalle S. 69.

3. Für Reihen chemisch und krystallographisch isomorpher Substanz ist die Härte dem specifischen Volumen und dem Krystallvolumen proportional, und bilden die Differenzen parallellaufende Reihen.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *a*) | Arsen | As | V = 13,1 | | H = 3,5 | |
| | Antimon | Sb | 18,0 | | 3 — 3,5 | |
| | Wismuth | Bi | 21,1 | | 2 — 2,5. | |
| *b*) | Diaspor | $H_2Al_2O_4$ | V = 35,4 | | H = 6,5 — 7 | |
| | Manganit | $H_2Mn_2O_4$ | 40,7 | | 4 — 5. | |
| *c*) | Corund | $Al_2O_3$ | V = 25,3 | H = 9,0 | KrV = | 2,361 |
| | Eisenglanz | $Fe_2O_3$ | 30,6 | 6,0 | | 2,365 |
| | Titaneisen | $FeTiO_3$ | 32,8 | 5,5 | | |
| *d*) | Arragonit | $CaCO_3$ | V = 33,8 | H = 3,5—4,0 | KrV = | 1,818 |
| | Strontianit | $SrCO_3$ | 40,9 | 3,5 | | 1,944 |
| | Witherit | $BaCO_3$ | 45,7 | 3,0—3,5 | | 2,093. |

Diese Beispiele, denen sich noch andere anreihen liefsen, zeigen wohl zur Genüge, dafs der Gang des Volumens dem der Härte proportional ist für alle jene Körper, deren krystallographischer Aufbau analog ist. Die Stoffe hingegen, welche bei gleicher Substanz anderes morphologisches Gefüge besitzen, haben auch verschiedene Härte.

Zu bemerken ist schliefslich, dafs die Differenzen von Volumen und Härte nicht für die verschiedenen isomorphen Reihen in gleichem multiplem Verhältnisse stehen.

Wenn auch durch die vorhergehenden Ausführungen die Härte sich als eine Function des Volumens darstellt, so ist diefs doch nur in einem beschränkten Sinne zu verstehen. So haben namentlich die Legirungen eine Härte, die in den meisten Fällen die der legirten Stoffe übertrifft. Es kann diefs letztere nur eine Folge der verschiedenen morphologischen Structur seyn, um so mehr, als die Härte der Legirungen sich meist sprungweise über jene der gemischten Bestandtheile erhebt.

An dieser Stelle beabsichtige ich nicht, die von mir angeführten, gleichzeitigen symmetrischen Variationen von Krystallvolumen, specifischem Volumen und Härte vom Standpunkt der Morphologie näher zu beleuchten. Ich finde vorläufig nur nöthig, auf eine Vergleichung der specifischen Volumina der amorphen Reihe des Arragonit mit den Volumina der in derselben auftretenden Grundstoffe aufmerksam zu machen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $BaCO_3$ | V = 45,6 | Ba | V = 30,1 |
| $SrCO_3$ | 41,1 | Sr | 34,4 |
| $PbCO_3$ | 40,8 | Pb | 18,2 |
| $CaCO_3$ | 33,9 | Ca | 25,4 |

Wenn auch die Volumina der Grundstoffe nur in erster Annäherung genau sind, so sieht man doch unmittelbar, dafs die Volumina in beiden Reihen nicht gleichmäfsig parallel laufen, und dafs daher die Ableitung der Volumina dieser krystallisirten Verbindungen von denjenigen der Grundstoffe nicht für alle Glieder nach gleichem Vorgange erfolgt sey.

Vergleicht man hingegen die Volumina tesseral krystallisirter Verbindungen mit denjenigen der in ihnen vorkommenden Elemente, z. B.

| | | | |
|---|---|---|---|
| PbS | V = 31,8 | Pb | V = 18,2 |
| CdS | 29,9 | Cd | 12,9 |
| ZnS | 24,0 | Zn | 9,1 |
| MnS | 21,8 | Mn | 7,5 |
| FeS | 19,6 | Fe | 7,1 |

so bilden diese Reihen nahe parallellaufende Differenzen.

Es scheint daher bei der Ableitung der specifischen Volumina der Verbindungen auch das Verhältnifs des Krystallvolumens vom Grundstoff zu jenem der Verbindung berücksichtigt werden zu müssen, indem sowohl das Volumen des Grundstoffes als jenes der Verbindung eine Function des morphologischen Aufbaues aus den Atomen ist, und ferner der Einflufs des atomistischen Gefüges sich nur im Vergleich von tesseralen Grundstoffen und Verbindungen eliminirt.

## VI. »*Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie*«; *von F. v. Kobell.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsbericht d. Bayerschen Akad.)

Die Typentheorie wählt bekanntlich gewisse chemische Verbindungen als Typen für andere, welche mit Austausch ihrer Elemente nach Atomen oder auch Atomgruppen jenen gleichgebildet erscheinen. Die wichtigste Rolle spielt namentlich für die Oxyde und Oxydverbindungen der Typus des Wassers, indem dessen Wasserstoff durch die Elemente solcher Verbindungen, welche nicht Sauerstoff sind, in der Art ersetzt wird, dafs von diesem entweder 1 Atom auch 1 Atom Wasserstoff ersetzt, oder das 1 Atom $\dot{2}$ Atome Wasserstoff ersetzt oder 3, 4, 6 etc. Diese Ersetzungsfähigkeit verschiedener Elememte hat man deren *Atomigkeit* genannt. So sind Chlor und Fluor einatomig, weil 1 Atom derselben 1 Atom Wasserstoff ersetzt, ebenso Kalium, Natrium u. a.; dagegen sind Sauerstoff, Schwefel, Calcium, Magnesium etc. zweiatomig und ersetzt 1 Atom derselben 2 Atome Wasserstoff; Silicium ist vieratomig, Aluminium sechsatomig usw.

Die neuere Chemie hat die Atomigkeit der verschiedenen Elemente oder auch gewisser Gruppen derselbe (Radicale) ausgemittelt und danach chemische Formeln entworfen und sind die in der Natur vorkommenden Silicate von ihr dem Typus des Wassers zugetheilt oder auf analog gebildete Kieselsäuren (Kieselsäurehydrate) bezogen worden.

Es entsteht nun die Frage, ob es für die Mineralogie zweckmäfsig sey, ihre bisherigen chemischen Formeln aufzugeben und die neuen der Typentheorie einzuführen. Eine Betrachtung der Silicate in dieser Beziehung dürfte zur Beantwortung dienen.

Was zunächst das Hypothetische an den älteren und neueren Formeln betrifft, so haben beide daran gleichen Antheil, denn in welchem Zustande die Elemente in einer

chemischen Verbindung wirklich vorhanden, wissen wir nicht, und die Begriffe der Atomigkeit und die Aufstellung der Radikale haben das Gebiet der Hypothesen eher erweitert als verringert [1]).

Es handelt sich daher bei den Formeln wesentlich darum, mit Hülfe von Hypothesen solche zu geben, welche der Art und dem Verhalten der betreffenden Verbindung möglichst entsprechen und geeignet sind, eine Vergleichung mit andern in einfacher Weise zu vermitteln, auch Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Analysen zu geben und unwahrscheinliche Verhältnisse als solche zu kennzeichnen. Dabei offenbaren sich gewisse Gesetze, welche an den einfacheren Verbindungen zunächst erkannt, in den complicirteren wiedergefunden werden und die Combinationen regeln und beschränken.

Wenn die Mathematik angiebt, wie aus einer bestimmten Krystallform alle übrigen, die man kennt oder die man haben will, abgeleitet werden können, so offenbart sie damit kein Naturgesetz, und wenn jedes Silicat, auch ein ganz willkührlich erdachtes, auf eine Siliciumsäure bezogen und dem Typus des Wassers zugetheilt werden kann, so ist damit ebensowenig ein Naturgesetz angezeigt. Das ist aber nach den neueren Anschauungen bei den Silicaten der Fall.

Weltzien [2]), welcher den gröfsten Theil der bekannten Silicate berechnet und nach der Anzahl der Siliciumatome klassificirt hat, führt über 100 Siliciumsäuren (Kieselerdehydrate) an und darunter Reihen von gleichem Siliciumgehalt, deren gesammte Sauerstoffatome sich in fortlaufenden Zahlen von 15 bis 28 und von 19 bis 36 steigern; diese Säuren sind, ein Paar ausgenommen, sämmtlich hypothetisch und da keine Schranke besteht, dergleichen noch mehr anzunehmen, so erscheint jedes Silicat als gesetzmäfsig gebildet, wenn es auch beliebig construirt ist. Da nämlich die Atomigkeit der in den Silicaten vorkommenden Elemente

1) Vergl. Wittstein »Widerlegung der chemischen Typenlehre, München 1862.«

2) Systematische Uebersicht der Silicate. Giefsen 1864.

doppelt so grofs genommen ist als die Zahl der Sauerstoffatome, welche sich mit ihnen im Silicat verbinden, so mufs immer eine Mischung vom Typus des Wassers entstehen. So ist

$$\overset{VI}{Al} + 3O = 6H + 3O;$$

$$\overset{''}{Ca} + O = 2H + O;\ K^2 + O = 2H + O \text{ usw.}$$

Die Kieselerde wird $\dot{Si}$ gesetzt und ihre Atomigkeit als IV angenommen, es verbinden sich also $n$ At. Silicium mit $2n$ At. Sauerstoff, und da $n$ At. $Si = 4n$ At. H, so stellt sich der Wassertypus her, da 4 At. H + 2 At. O = $\dot{H}$ = Wasser. Es ist noch streitig, ob die Kieselerde $\dot{Si}$ oder $\ddot{Si}$; wenn letzteres angenommen wird, so müfste die Atomigkeit der Kieselerde auf VI erhöht werden, dann wäre es wieder das Nämliche. Ich habe mehrmals daran erinnert, dafs wenn man sich für $\ddot{Si}$ auf den Isomorphismus gewisser Fluoride mit Zinn und Silicium beruft, doch die zunächst liegende und überall zu beobachtende Thatsache, dafs der Quarz und der Zinnstein nicht entfernt isomorph sind, auch in Betracht zu ziehen seyn dürfte, und dafs dieses Verhältnifs mehr für eine verschiedene als für eine analoge Zusammensetzung der betreffenden Oxyde spreche. Um ein Beispiel zu dem oben Gesagten anzuführen, so ist die typische Formel des Leucits

$$\left.\begin{matrix} \overset{''''}{Si}^4 \\ \overset{VI}{Al} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{12}\ ^1)$$

entsprechend:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 54,9 |
| Thonerde | 23,6 |
| Kali | 21,5 |
| | 100. |

Wenn man diese Mischung um ein Kleines verändert, z. B. setzt:

1) Si = 28, Al = 55, K = 39, O = 16.

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 56,4 |
| Thonerde | 22,8 |
| Kali | 20,8 |
| | 100. |

so giebt die Typentheorie ohne Schwierigkeit die Formel

$$\left.\begin{matrix} \overset{''''}{Si}^{17} \\ \overset{VI}{Al}^{4} \\ K^{4} \end{matrix}\right\} O^{48}$$

Bei einer Reihung der Silicate nach der Zahl der Silicium-Atome kämen diese Mischungen weit auseinander, obwohl sie sich so nahe stehen, dafs die Differenz als unwesentlich betrachtet werden mufs. Dieses Nahestehen tritt aber beim Anblick der Formel nicht sogleich hervor. Sucht man dagegen, nach der bisher üblichen Weise eine Formel für das letztere Silicat, wie es vorliegt, so gelangt man zu keiner annehmbaren und hat keinen Grund eine solche Verbindung als eigenthümliche Species anzuerkennen. Es ist gewifs, dafs das Vertheilen der Kieselerde unter die Basen nach den üblichen Formeln sehr verschiedene Ansichten zuläfst und schwer zu erweisen, ob diese oder jene berechtigter sey; das Umgehen solcher Schwierigkeit, indem man nur die Zahl der Atome der constituirenden Elemente angiebt, entspricht aber noch weniger, denn bei jener Vertheilung wird man wenigstens auf gewisse Unwahrscheinlichkeiten der Auffassung aufmerksam gemacht, bei der blofsen Angabe der Zahl der Atome und des höchst elastischen Typus aber nicht.

Was die Reactionen und die Vorgänge bei chemischen Zersetzungen betrifft, so lassen sich diese mit den typischen Formeln in vielen Fällen einfacher erklären als mit den nichttypischen, und bieten auch jene mannigfaches Material zu interessanten Speculationen, gleichwohl stehen sie in anderen Beziehungen den letzteren nach. Die nichttypischen Formeln zeigen die näheren Verbindungen der Elemente, wie sie durch die Analyse zur Charakteristik der Verbindung in Betracht kommen, während man sie aus den typi-

schen meistens erst herstellen muſs, und wie dieses zu geschehen habe, muſs man anderswoher wissen und giebt das Zeichen darüber keinen Aufschluſs. Wer den Leucit als ein Silicat erkennen will, muſs aus ihm Kieselerde darstellen und die Formel $\dot{K}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i^3$ oder $\dot{K}a^3\,\ddot{S}i^2 + 3\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i^2$ zeigt diese Kieselerde unmittelbar an; nach der typischen Formel muſs er wissen, daſs dem Silicium, welches sie angiebt, so viel von dem Collectiv-Sauerstoff der ganzen Verbindung angehört, daſs es zur Kieselerde wird, und während die gewöhnlichen Formeln ohne weitere Betrachtungen und Erwägungen sagen, ob in der Kieselerde 2 oder 3 Atome Sauerstoff angenommen seyen, ist dieses bei den typischen Formeln nicht der Fall und muſs erst mit Berücksichtigung der anderen Oxyde ersehen werden. Ebenso ist es bei den sogenannten *empirischen* Formeln, welche, wie die typischen, nur ohne Rücksicht auf das Gesetz eines Typus, das relative Verhältniſs der Zahl der Atome verbundener Elemente angeben; ein Verhältniſs, welches sich auch aus den gewöhnlichen Formeln leicht herausfinden läſst, indem man die Zahl der gleichartigen Atome addirt. So ist die ältere rationelle Formel des Plagionit $\dot{P}b^4\,\dddot{S}b^3$ und man erhält die empirische leicht $= Pb^4\,Sb^3\,S^{13}$; die letztere Formel zeigt aber nicht wie die erstere an, daſs das Mineral einer Verbindung von 4 At. Galenit und 3 At. Antimonit gleichkomme und daſs, wie es der Fall, das $\dddot{S}b$ des letzteren durch Kalilauge extrahirt und an dem durch Ansäuren enstehenden charakteristischen Präcipitat leicht als solches erkannt werden kann.

Aus den bisher angeführten Beispielen ersieht man auch, daſs weder die typischen noch die empirischen Formeln in Beziehung auf Kürze einen besonderen Vorzug vor den gewöhnlichen haben, und wenn auch Rammelsberg's Formel für den Nosean

$$= \dot{N}a\,Cl + 3(\dot{N}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i) + 10(\dot{N}a\,\ddot{S} + 3\,\dot{N}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i)$$

lang genug ist, so ist die typische

$$\left.\begin{matrix} \overset{\text{IV}}{\text{Si}}{}^{66} \\ (\overset{\text{II}}{\text{SO}}{}^{2})^{10} \\ \overset{\text{IV}}{\text{Al}}{}^{38} \\ \text{Na}^{38} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{O}^{284} \\ \text{Cl}^{2} \end{matrix}$$

auch nicht viel kürzer oder einfacher zu nennen.

Streng [1]) hat in einer sorgfältig gearbeiteten Abhandlung die angenommene Atomigkeit der Elemente für das Verhältnifs der Isomorphie mehrerer Silicate besprochen und ist, indem er auch die Atom-Volume berücksichtigt, zu dem Schlusse gekommen, dafs in gleichgestalteten Verbindungen sich die Bestandtheile nicht nur nach einzelnen Atomen vertreten und ersetzen, sondern an die Stelle von *a* Atomen des einen Körpers *b* Atome eines anderen treten können ohne Aenderung der Form, wenn die sich ersetzenden Mengen chemisch gleichwerthig oder aequivalent sind.

So ist nach ihm $\overset{\text{II}}{\text{R}}{}^{3}\overset{\text{IV}}{\text{Si}}{}^{3}\overset{\text{II}}{\text{O}}{}^{9}$ isomorph oder isomorpher Vertreter von $\overset{\text{II}}{\text{R}}{}^{3}\overset{\text{VI}}{\text{Al}}{}^{2}\overset{\text{II}}{\text{O}}{}^{9}$ und werden $3\overset{\text{IV}}{\text{Si}}$ durch $2\overset{\text{VI}}{\text{Al}}$ ersetzt, indem beide 12 chemische Einheiten repräsentiren, ebenso ist $3\overset{\text{III}}{\text{R}}$ isomorph mit $\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}$; $3\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}$ isomorph mit $9\overset{\text{II}}{\text{R}}$; $\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Al}}$ isomorph mit $\overset{\text{IV}}{\text{Si}}{}^{2}$; $\overset{\text{II}}{\text{R}}{}^{2}\overset{\text{IV}}{\text{Al}}{}^{4} = 7\overset{\text{IV}}{\text{Si}}$ etc.

Die Formeln für den Anorthit und Albit schreibt Streng, um eine allgemeine Uebereinstimmung derselben zu erzielen, wie folgt:

$$\text{Anorthit} = \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Al}} \\ \overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Al}} \end{matrix}\right\} \overset{\text{IV}}{\text{Si}}4\,\overset{\text{II}}{\text{O}}16$$

$$\text{Albit} = \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Al}} \\ \overset{\text{IV}}{\text{Si}}2 \end{matrix}\right\} \overset{\text{IV}}{\text{Si}}4\,\overset{\text{II}}{\text{O}}16$$

und leitet die zwischenliegenden Feldspathe aus der Vertretung von $\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Al}}$ und $\overset{\text{IV}}{\text{Si}}2$ in verschiedenen Verhältnissen ab.

1) Neues Jahrbuch für Mineralogie von G. Leonhard und H. B. Geinitz 1865 S. 411.

Für den Mejonit, Sarkolith und Humboldtilith, welche isomorph, schreibt Streng:

$$\text{Mejonit} = \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\dot{R}}6 \\ \overset{\text{VI}}{\ddot{A}}l2 \end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{\ddot{A}}l2\ \overset{\text{IV}}{\dot{S}}i9\ \overset{\text{II}}{\dot{O}}36$$

$$\text{Sarkolith} = \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\dot{R}}6 \\ \overset{\text{III}}{\ddot{R}}3 \\ \overset{\text{VI}}{\ddot{A}}l \end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{\ddot{A}}l2\ \overset{\text{IV}}{\dot{S}}i9\ \overset{\text{II}}{\dot{O}}36$$

$$\text{Humboldtilith} = \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\dot{R}}6 \\ \overset{\text{II}}{\dot{R}}6 \end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{\ddot{A}}l2\ \overset{\text{IV}}{\dot{S}}i9\ \overset{\text{II}}{\dot{O}}36.$$

Dem Epidot und Orthit, welche mit dem Mejonit von analoger Zusammensetzung, aber von sehr verschiedener Krystallisation, giebt er nachstehende Formeln, obwohl sie unter die vorhergehenden eingereiht werden können:

$$\text{Epidot} = \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\dot{R}}6 \\ \overset{\text{VI}}{\ddot{A}}l \end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{\ddot{A}}l3\ \overset{\text{IV}}{\dot{S}}i9\ \overset{\text{II}}{\dot{O}}36$$

$$\text{Orthit} = \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\dot{R}}6 \\ \overset{\text{II}}{\dot{R}}3 \end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{\ddot{A}}l3\ \overset{\text{IV}}{\dot{S}}i9\ \overset{\text{II}}{\dot{O}}36.$$

Es sind dieses Anwendungen bekannter in der Typenlehre aufgestellter Vertretungen, welche sich aber einfacher so bezeichnen lassen, dafs man sagt, Oxyde und Oxydverbindungen vertreten sich isomorph, wenn die Zahl ihrer Sauerstoffatome gleich ist, wie das schon von Laurent und Dana[1]) ausgesprochen wurde; $2\ddot{A}l = 3\ddot{S}i$; $3\dot{R} = \ddot{F}e$; $3\ddot{F}e = 9\dot{R}$; $\dot{R}\ddot{A}l = 2\ddot{S}i$; $\dot{R}^2\ddot{A}l^4 = 7\ddot{S}i$ etc. So hat Dana aufmerksam gemacht, dafs man die Formel des Granats $\dot{R}^3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$ auch schreiben kann $(\frac{1}{2}\dot{R}^3 + \frac{1}{2}\ddot{A}l)\ddot{S}i$ und hat in dieser Weise den Isomorphismus von Augit und Spodumen erklärt. Augit $= \dot{R}^3\ddot{S}i^2$, Spodumen $= (\dot{R}^3, \ddot{R})\ddot{S}i^2$, genauer $(\frac{1}{5}\dot{R}^3 + \frac{4}{5}\ddot{R})\ddot{S}i^2$.

1) James D. Dana »*A System of Mineralogy* 1854« *p.* 208.

Die Räthsel des Isomorphismus scheinen sich gleichwohl mit den Versuchen ihrer Lösung nur zu mehren und die Verhältnisse des Pseudodimorphismus von Descloizeaux[1]), wonach kalkhaltiger Pyroxen klinorhombisch, kalkfreier rhombisch und der manganhaltige Rhodonit klinorhomboidisch krystallisiren, wonach das schwefelsaure Kali rhombisch, mit theilweiser Vertretung durch Natron aber hexagonal; diese Verhältnisse werden zu einem neuen Hindernifs der Erkenntnifs, denn danach können Mischungstheile unter Umständen vollkommen isomorph und doch auch wieder, und sogar in dreierlei Krystallsystemen heteromorph sich zeigen, wie denn ihrerseits die Typentheorie in manchen Fällen dasselbe Atom zwei-, vier- und sechswerthig auftreten läfst oder das einfache Atom zweiwerthig, das doppelte aber sechswerthig, die Radikale ClO, $ClO^2$ und $ClO^3$ gleichwerthig usw.

Aus dem Gesagten aber dürfte genügend hervorgehen, dafs es zur Zeit kein Bedürfnifs sey, die typischen oder auch die empirischen Formeln statt der bisherigen in die Mineralogie einzuführen.

## VII. *Das Schlagwerk unter der Luftpumpe und das »Merochord«; von Dr. G. Krebs in Wiesbaden.*

*a.* Das Schlagwerk unter der Luftpumpe.

Schlagwerke, welche zu dem Versuch »den Schall unter der Luftpumpe verschwinden zu machen« in jeder Hinsicht geeignet sind, haben gewöhnlich einen ziemlich hohen Preis Ich will nun hier ein Schlagwerk beschreiben, welches allen Bedingungen zu entsprechen scheint und doch sehr billig

1) *Mém. sur le Pseudodimorphisme etc. Ann. de Chimie et de Physique, 4. sér. t. I.*

ist; ich meine ein *elektrisches* Schlagwerk in einer für unseren Versuch passenden Einrichtung. Ehe ich indessen dasselbe näher beschreibe, will ich einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken.

Die Schlagwerke, deren man sich gewöhnlich bedient, um zu zeigen, dafs der Schall im Vacuum verschwindet, haben eine sehr verschiedene Construction. Von einem Gesichtspunkt aus betrachtet, könnte man sie eintheilen in solche, welche unaufhörlich schlagen, und in solche, welche nur einzelne Schläge geben, die entweder von selbst in gewissen Intervallen erfolgen, oder die man jederzeit willkührlich hervorrufen kann. Jedenfalls sind die letzteren die besseren, denn immerschlagende Werke laufen oft so rasch ab, dafs man sich mit dem Auspumpen beeilen mufs; auch werden die Schläge mit der Zeit immer leiser und verursachen zugleich ein unangenehm klingendes Gerappel, das nicht so deutlich und so weit vernehmbar ist, wie ein einzelner reiner Ton; auch hält es schwer zu verhindern, dafs die durch das unaufhörliche Anschlagen entstehende heftige Erschütterung sich auf den Körper der Luftpumpe fortpflanze.

Von einem anderen Gesichtspunkt aus betrachtet giebt es Schlagwerke, welche man schon auslösen mufs, ehe die Glocke darüber steht, und solche, welche in Gang gesetzt werden können, wenn sie bereits unter der Glocke stehen. Auch hier sind die letzteren unstreitig die besseren; denn, da aufserhalb der Glocke selbst ein kleines Schlagwerk weithin vernehmbar tönt, während unter der Glocke selbst ein sehr starkes nur leise klingt, so wird die »Illusion« bei Schlagwerken der ersten Art bedeutend gestört, um so mehr, als man unmittelbar nach dem lauten Ton in der freien Luft den leisen unter der Glocke kaum noch vernimmt. Bei den Schlagwerken, welche erst unter der Glocke ausgelöst werden, bedient man sich gewöhnlich einer Glocke, welche oben eine Stopfbüchse hat, durch welche ein Faden hindurchgeht, mittelst dessen das Schlagwerk ausgelöst wer-

den kann. Stopfbüchsen sind nun freilich, namentlich bei Luftpumpenversuchen, sehr difficile Vorrichtungen.

Noch von einem dritten Gesichtspunkt aus könnte man die Schlagwerke betrachten und in solche eintheilen, welche auf dem Luftpumpenteller stehen, und in solche, welche in der Glocke aufgehängt sind. Die letzteren sind besonders dazu geeignet zu verhindern, dafs sich die Vibrationen auf den Körper der Luftpumpe fortpflanzen; da dasselbe aber auch bei solchen Werken leicht erreicht werden kann, welche auf dem Teller stehen — man braucht sie nur auf zwei dickwandige Kautschuckschläuche zu stellen — und da diese letzteren einfacher und bequemer sind, so wollen wir uns mit diesen begnügen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dafs ein gutes Sahlagwerk für den angezeigten Zweck folgende Eigenschaften besitzen mufs:

1) es mufs einen sehr lauten Ton geben;
2) es mufs so eingerichtet seyn, dafs es erst unter der Glocke ausgelöst zu werden braucht;
3) es darf nicht unaufhörlich schlagen, sondern die Töne müssen entweder von selbst in gewissen Zwischenräumen erfolgen, oder man mufs sie jederzeit hervorrufen können; da indessen im ersten Fall die Werke complicirt und kostspielig sind und man denselben Effect ohne Schwierigkeit auch mit Werken hervorzubringen vermag, die man jeden Augenblick auslösen kann, so wollen wir bei diesen stehen bleiben;
4) es mufs genügend dafür gesorgt seyn, dafs die Vibrationen des Schlagwerks sich nicht auf den Körper der Luftpumpe fortpflanzen.

Ich will nun das elektrische Schlagwerk beschreiben, von dem ich im Eingang gesprochen.

Fig. 1, Taf. V zeigt ein solches Schlagwerk: *MM* ist ein Elektromagnet (jede Rolle $4\frac{1}{2}$ Ctm. lang); die Drahtenden stehen mit zwei mit einem Loch versehenen Leitpfosten *P* und *P'*, welche nicht mit einer Schraube versehen zu seyn brauchen, in Verbindung. *A* ist der Anker, welcher um

eine horizontale Axe drehbar ist; damit der Anker nicht an den Eisenkernen haften bleibe, sind in deren Mitten kleine, etwas vorstehende Messingstifte eingeschlagen. In der Mitte des Ankers ist eine Messingstange *CD* nahezu vertical aufwärts gehend angebracht; sie ist 4 Ctm. lang und biegt sich oben rechtwinklig um; der nahezu horizontale Fortsatz *EF* ist fast 7 Ctm. lang und ist da, wo er an den Träger der Glocke vorbeigeht, etwas ausgehöhlt, damit er denselben bei seiner hindurchgehenden Bewegung nicht streife. An der Messingstange *CD* ist unten das eine Ende einer schwachen Spiralfeder *T* befestigt, deren anderes Ende an einem kleinen Messingpfosten so angebracht ist, dafs man die Feder stärker oder schwächer spannen kann. Für unseren Zweck ist es offenbar am Besten, die Feder ziemlich schwach zu spannen.

Der horizontalen Stange gegenüber steht ein Messinghammer *GHI*; der Stiel desselben ist um eine horizontale Axe *X*, die an einer vertikalen Stange *KL* angebracht ist, drehbar. An dem Träger der Hammeraxe ist noch ein horizontales, etwas gebogenes Querstück *Q* (2 Ctm. unter der Hammeraxe) angebracht, an welches sich der untere Theil des Hammerstiels im Ruhestand anlegen kann. Die horizontale Stange *EF* steht so hoch, dafs sie beim Vorwärtsgehen (wenn der Anker vom Elektromagnete angezogen wird) das Stück *HG* des Hammerstiels in der Nähe des unteren Endes trifft. Im Ruhezustand aber ist das Ende *F* der Stange *EF* etwa 5 Mllm. vom Hammerstiel entfernt und selbst in ihrer weitesten Stellung nach vorn darf sie den Hammer nicht fest gegen die Glocke drücken; der Hammer mufs vielmehr selbst in dieser Stellung noch um einige Millimeter von der Glocke abstehen.

Was nun den Hammer betrifft, so ist der untere Theil des Stiels 2, der obere 4 Ctm. lang; der Stiel ist so gebogen, dafs der Hammer im Ruhezustand 2 Ctm. von der Glocke absteht, die Hammeraxe *X* aber liegt mit dem Rand der Glocke fast in einer Verticale, so dafs der Hammer

nach dem Anschlagen an die Glocke durch sein eigenes Gewicht wieder zurückfällt.

Es bedarf nun kaum noch der Bemerkung, dafs wenn der Strom um den Elektromagnet läuft, der Anker herbeigezogen wird, wodurch die Stange *EF* gegen den Hammerstiel fährt und den Hammer gegen die Glocke schleudert. Schon ein schwaches Element ist im Stande, den Apparat in Gang zu setzen und ein sehr heftiges Anschlagen des Hammers gegen die Glocke zu erzeugen, so dafs ein sehr lauter und reiner Ton erzeugt wird. Beim Oeffnen des Stromes gehen der Anker und der Hammer wieder zurück.

Um die Fortpflanzung des Schalls auf den Körper der Luftpumpe zu verhindern sind unten an das Grundbrett zwei Stücke eines dickwandigen Kautschuckschlauchs angeleimt. Viele Luftpumpen haben in der Mitte des Tellers eine Erhöhung; in diesem Fall höhlt man, um den Apparat doch in die Mitte stellen zu können, das Grundbrett in der Mitte etwas aus, versieht es mit zwei Kautschuckschläuchen von solchem Durchmesser, dafs der Apparat sich über die Erhöhung des Tellers stellen läfst. Doch ist der Apparat so klein, dafs er auch aufserhalb der Mitte stehen kann.

Fig. 2, Taf. V zeigt die zugehörige Glocke. Der Knopf ist oben abgesprengt, ein Loch eingebohrt und in dieses ein solides Elfenbeincylinderchen eingekittet, durch das zwei Messingdrähte, welche dicht an der Wand der Glocke bis etwa in die Mitte derselben herablaufen, hindurchgehen. An diese sind zwei überspronnene Spiralen von Kupferdraht und an deren Enden zwei gschlitzte Messingstifte angelöthet. Nachdem das Schlagwerk auf den Teller gestellt worden, wird die Glocke darüber gehalten und die federnden Messingstifte in die Löcher der Leitpfosten *P* und *P'* (Fig. 1, Taf. V) eingedrückt. Der Reinlichkeit wegen ist es besser das Fett auf den Teller und nicht auf den Rand der Glocke aufzutragen. Dafs man eine so kleine Glocke, wie möglich wählt, ist selbstverständlich, ebenso dafs man durch Berührung der aus der Glocke hervorstehenden Messingdrähte mit den Poldrähten eines galvanischen Elements das Schlag-

werk in Thätigkeit setzen kann. Am Schönsten gelingt natürlich der Versuch mit einer grofsen zweistiefeligen Luftpumpe; nach jedem Kolbenzug kann man die Glocke schlagen lassen und wird jedesmal eine bedeutende Abnahme des Schalles wahrnehmen.

Ein solches Schlagwerk mit Glocke kostet höchstens 5 Thlr.

*b.* Das „Merochord."

Der Erste, welcher versuchte die Schwingungen von Saiten und Stäben in aliquoten Theilen so darzustellen, dafs man die Schwingungsbäuche und Knoten deutlich sehen konnte, war Dove in Berlin [1]). Mittelst eines Elektromagnets brachte er 8 Fufs lange Saiten und Stäbe in Schwingungen von constanter Elongation.

Nach ihm hat Melde in Marburg [2]) mit Hülfe von schwingenden Glocken und namentlich von Stimmgabeln gespannte Saiten in deutlich sichtbare Schwingungen versetzt. Der hübsche Melde'sche Apparat hat seitdem in alle gröfseren Cabinette Eingang gefunden.

So vorzüglich nun auch der Melde'sche Apparat die Schwingungen gespannter Saiten in aliquoten Theilen zeigt, so kann man doch einen Versuch, der in allen Lehrbüchern der Physik angeführt wird, nicht mit demselben anstellen, nämlich: Wenn man eine Saite in einem der beiden Drittelungspunkten unterstützt und den kleineren Theil in derselben in der Mitte anstreicht, so schwingt auch der gröfsere Theil, indem er sich in zwei Theile theilt usw. Aehnlich, wenn man die Saite in einem der Viertelungspunkte festhält u. s. f. Gewöhnlich stellt man diesen Versuch mit

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXVII, S. 139, 1852.

2) Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 43 und S. 193, 1860; sowie Bd. CXI, S. 513, 1860. — Melde macht dabei zugleich die Bemerkung, dafs er Fäden dadurch zum Schwingen gebracht, dafs er sie an dem Hammer eines Schlittenapparates befestigt. Besser dürfte hierzu noch der Rühmkorff'sche Apparat dienen können, namentlich wenn man an die eine Seite des Hammers eine Verlängerung anbringt, und an deren Ende, das dann ziemlich weite Schwingungen macht, den Faden befestigt.

dem Monochord an, indem man auf die bekannte Art indirect — durch Papierreiterchen — die ruhenden und schwingenden Stellen bemerklich macht. Will man nun diesen Versuch so anstellen, dafs man die Schwingungs-Bäuche und Knoten deutlich sieht, so kann man sich eines Apparates bedienen, den ich das »Merochord«[1]) nennen möchte. Er ist zugleich so einfach, dafs selbst die kleinste Schule ihn anschaffen kann.

Fig. 3 Taf. V zeigt das Merochord. Es besteht aus einem Grundbrett, auf dem sich eine 120 bis 150 Ctm. lange, 4 bis 6 Ctm. breite und 2 Ctm. dicke Latte vertical erhebt. Zwischen zwei Zapfen *a* und *b*, welche 108 Ctm. von einander entfernt sind, ist eine etwa 2 Mllm. dicke, mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Mllm. starkem Stahldraht übersponnene Saite ausgespannt. Der Steg *s*, mittelst dessen die Saite in dem untersten Drittelungs-, oder Viertelungspunkte (*c* und *d*) festgehalten wird, ist ein dreiseitiges Prisma von Holz (Fig. 5, Taf. V); in die schmälste Saitenfläche ist ein kleines Eisenplättchen, das mit einer Schraubenmutter versehen ist, eingelassen. Mit dieser Fläche wird der Steg an die Latte bei *c* oder *d* angelegt. Die Latte ist an diesen Stellen durchbohrt und es kann durch die Löcher eine Schraube (Fig. 4 Taf. V) hindurchgesteckt und damit der Steg an der Latte festgeschraubt werden. Dicht an der vorderen, der Latte parallelen Kante hat der Steg in der Mitte eine länglich runde Durchbohrung, durch welche die zwischen den Zapfen ausgespannte Saite hindurchgeführt wird; die Saite mufs darin, wenigstens nach rechts und links, einigen Spielraum haben.

Wird der Steg bei *c* festgeschraubt und die Saite in der Mitte des unteren Drittels mit dem Daumen kräftig gezerrt, so theilt sich bei richtiger Spannung der obere Theil der Saite in zwei gleiche Stücke; der Knotenpunkt, sowie die mehr als centimeterweiten Schwingungsbäuche sind selbst von grofser Entfernung her deutlich sichtbar.

Schraubt man den Steg bei *d* ein, so mufs die Saite, um in ihrem oberen Theile zwei Schwingungsknoten und

1) Von μέρος der Theil, weil die Saite in aliquoten Theilen schwingt.

drei Bäuche zu zeigen, etwas schlaffer gespannt werden. Für Lehranstalten, welche die Physik nicht in gröfserer Ausdehnung betreiben, dürfte das Merochord ausreichen, um das Schwingen von Saiten in aliquoten Theilen deutlich zu zeigen.

An diesem Merochord könnte man gleichzeitig eine Art Melde'schen Apparats anbringen [1]).

Etwa 15 Ctm. über dem Grundbrett ist in die Latte (auf der andern Seite) eine kleine Eisenplatte mit drei Schraubenmuttern eingelegt, an welche sich die 3 Ctm. lange rechtwinklige Umbiegung einer Messing- oder Stahlplatte *p* von 12 bis 15 Ctm. Länge, etwa $1\frac{1}{2}$ Mllm. Dicke und 3 Ctm. Breite mittelst dreier langköpfiger Schraubenspindeln (zum leichten Auf- und Abschrauben) befestigen läfst. In die Stahl- oder Messingplatte ist vorn eine Schraubenmutter eingeschnitten, in welche sich der mit einer Messingfassung versehene, fast 1 Ctm. dicke Glasstab *g* einschrauben läfst. Unmittelbar vor der eingeschnittenen Schraubenmutter hat die Platte noch ein kleines Loch; durch dieses wird das eine Ende des in Schwingung zu versetzenden Fadens (von $\frac{1}{4}$ bis 1 Mllm. Dicke) gesteckt und zwischen der unteren Fläche der Platte und der oberen der Glasstabsfassung eingeklemmt.

Am oberen Ende der Latte befindet sich eine Messingklemme, um das andere Ende des Fadens festmachen zu können.

Durch stärkeres oder schwächeres Reiben des Glasstabs mit den Fingern, sowie durch stärkere oder schwächere Spannung des Fadens kann man diesen als Ganzes wie in 2, 3, 4 ... Theilen schwingen machen. Die Weite der Schwingungen, namentlich bei einer geringeren Anzahl von Schwingungsknoten, beträgt mehrere Centimeter.

Will man längere Fäden in Schwingung versetzen, so kann man auch die Messing- oder Stahlplatte auf die kleine Eisenplatte *e* (Fig. 3 Taf. V) aufschrauben und den Faden,

1) Pogg. Ann. Bd. CXI, S. 536. 1860.

dem man eine beliebige Neigung geben kann, irgendwo befestigen.

Noch will ich bemerken, dafs es mir vortheilhaft erscheint, die Latte weifs anzustreichen — und nicht schwarz, wie diefs bei dem Melde'schen Apparat (wenigstens bei denjenigen Exemplaren, die ich gesehen habe) der Fall ist; bei einer weifsen Latte tritt die von den äufsersten Lagen der schwingenden Saite begränzte elliptische Fläche auf der Latte sehr deutlich hervor, während man bei einer schwarzen Latte mehr nur die Contouren dieser Fläche, d. h. die äufsersten Lagen der Saite sieht.

Auch noch für andere Apparate dürfte diese Bemerkung nicht überflüssig seyn, z. B. für den Lichtbrechungsapparat, welcher in Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, Fig. 615, S. 543 (6. Aufl.) abgebildet ist. Von einem Lichtstreifen geht die untere Hälfte durch Wasser, die obere durch die Luft; der letztere erzeugt an der cylindrischen Wand des Gefäfses einen hellen Fleck. Ist die Wand, wie gewöhnlich, schwarz angestrichen, so sieht man den hellen Fleck nicht so deutlich, wie bei einem weifsen Anstrich, namentlich auch weil das mehr gelbe Licht der Kerze sich deutlich genug von der weifsen Fläche abhebt.

## VIII. *Untersuchung über die Capillarität einiger Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen; von Buliginsky aus Moskau* [1]).

Durch die Untersuchungen von Hagen und Frankenheim ist es mehr als zweifelhaft geworden, ob man im Stande sey, Capillaritätsbeobachtungen in engen Gasröhren,

1) Die Untersuchung ist in dem unter Leitung des Hrn. Prof. Magnus stehenden physikalischen Laboratorium der Universität zu Berlin ausgeführt.

besonders von Salzauflösungen, mit Sicherheit auszuführen. So sagt Hagen über derartige Beobachtungen überhaupt [1]): »Man hat bisher vorzugsweise enge Glasröhren bei den Capillarerscheinungen benutzt; in denselben läfst sich jedoch die Erhebung der Oberfläche mit keiner grofsen Schärfe messen und überdiefs ist die genaue Ermittelung der Röhrenweite gleichfalls sehr schwierig. Dazu kommt noch, dafs man bei engen Röhren nicht sicher beurtheilen kann, ob die Benetzung vollständig sey, woher man selbst bei möglichst vorsichtigem und gleichmäfsigem Verfahren dennoch fortwährend auffallende Differenzen findet, die sehr häufig eine Linie und oft noch mehr betragen.« Was die Salzauflösungen betrifft, so sind die Beobachtungen derselben in Capillarröhren nach H. Frankenheim noch schwieriger [2]): »Bei dem Aether, den ätherischen Oelen und anderen leicht bewegten Flüssigkeiten, sagt er, halten sich die Säulen in den Capillarröhren während einer zur Beobachtung hinlängliche Zeit in ihrem Normalzustande, während andere Flüssigkeiten (und als solche hat er besonders concentrirte und schwere wäfsrige Auflösungen angewandt), kaum den höchsten Stand in der sorgfältig gereinigten und benetzten Röhre erreicht haben, als sie schon zu sinken anfangen, so dafs man kaum Zeit genug zu einer Beobachtung findet.«

Es ist mir indefs gelungen, unter Anwendung gewisser sogleich zu erwähnender Vorsichtsmaafsregeln selbst mit sehr engen Capillarröhren ganz befriedigende Resultate zu erhalten.

Die angewandte Methode war folgende: Es wurden sechs verschiedene Capillarröhren benutzt; drei von ihnen besafsen ziemlich dicke Wände, die drei anderen, dünnwandige, waren aus einer anderen Handlung entnommen und angeblich von einer anderen Glassorte. Drei solcher Röhren wurden mit einem Apparat verbunden, welcher nach der Idee des Hrn. Prof. Magnus eingerichtet war.

1) Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 24.
2) Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 411.

Er besteht aus einem hölzernen Gestell *AB* (Fig. 6 Taf. V) auf dem eine Platte ($aa_1$) 73,50 Ctm. im Quadrat, aus starkem Glase horizontal befestigt ist. In dieser befinden sich drei Oeffnungen, um in denselben drei Capillarröhren *c*, *c*, *c* in senkrechter Richtung zu befestigen, und aufserdem eine Oeffnung, durch welche eine Schraube geht, die unten in eine Elfenbeinspitze endet und an ihrem oberen, über die Glasplatte hervorragenden Ende mit einer Marke versehen ist. Dieselbe wird so weit hinabgesenkt, bis sie die Oberfläche der Flüssigkeit berührt, was sich sehr scharf von oben durch die Glasplatte beobachten läfst. Die Entfernung der Spitze von der Marke betrug 52,15 Mllm. Unter der Glasplatte befand sich ein 30 Mllm. hohes Gefäfs aus Glas mit abgeschliffenen Rändern, worin die zu untersuchende Flüssigkeit enthalten war. Dasselbe wurde durch einen untergeschobenen Klotz und durch flache Keile so hoch gehoben, dafs es die Glasplatte berührte. Dadurch war einerseits die Verdunstung der Flüssigkeit während des Versuchs vermieden und andererseits dieselbe gegen Staub geschützt. Aufserdem war eine Oeffnung vorhanden, durch welche ein Thermometer in die Flüssigkeit eingeführt werden konnte; da im Laufe der Versuche sich gezeigt hatte, dafs die Temperatur der Flüssigkeit von geringerem Einflufs war, als die der Luft, welche die Röhren umgab, so wurde an einem zwischen den Röhren aufgestellten Thermometer die Lufttemperatur abgelesen, und da die Temperaturunterschiede während der Beobachtungszeit um höchstens 0°,8 C. schwankten, so wurde das Mittel aus denselben für die Temperatur der Flüssigkeit, welche dabei fortwährend in dem Beobachtungsraume stehen blieb, angenommen.

Der Stand der Flüssigkeit in den Röhren wurde vermittelst eines nur 220 Millimeter hohen Kathetometers der physikalischen Sammlung abgelesen, das auf einem festen Gestell angebracht und mit einem Mikroskop versehen ist, welches die Ablesung aus der Entfernung von 120 Millimeter gestattete.

Die Hauptsache bei den Beobachtungen der Capillarer-

scheinungen mit engen Glasröhren besteht in der Art der Behandlung der letzteren. Das Verfahren, welches befolgt wurde, um die erwähnten sechs Röhren fortwährend in dem Zustande zu bewahren, dafs sie befriedigende Resultate gaben, bestand hauptsächlich in Folgendem. Von einem Beobachtungstage bis zum anderen wurden die Röhren in einem geschlossenen, mit verdünnter Salpetersäure gefüllten Gefäfse aufbewahrt, so dafs sie gänzlich in der letzteren eingetaucht waren; vor dem Einlegen in dasselbe wurde die Salpetersäure in jede Röhre aufgesaugt, um sicher zu seyn, dafs diese ganz benetzt wurde. Vor jeder Beobachtung wurden sie in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäfs gebracht und dasselbe so lange durch die Röhre mit dem Munde aufgesaugt, bis es aufhörte sauer zu schmecken; nachdem diefs geschehen, wurden die Röhren getrocknet, indem durch dieselben die Luft mit dem Munde so lange hindurchgezogen wurde, bis die innere Fläche der Röhre überall eben und glänzend erschien. Als einmal statt des Mundes eine Luftpumpe zum Durchsaugen der Luft angewandt wurde, zeigte sich, dafs die Flüssigkeit in einigen der Röhren niedriger stand, als sie nach früheren Versuchen hätte stehen müssen und es verhielten sich die Röhren überhaupt ganz so, wie es Frankenheim beschreibt. Die Benetzung der Röhren waren unvollkommen, ganz als ob sie mit einer fettigen Substanz verunreinigt wären; die Flüssigkeit sank ungleichmäfsig herab, an einigen Stellen langsam, an anderen rasch, so zu sagen sprungweise. Ich weifs diefs nicht anders zu erklären, als dafs die gröfsere Quantität der durchgesaugten Luft eine gröfsere Menge von Staub auf die innere Oberfläche der Röhre abgesetzt hatte. Um die Röhren wieder zu reinigen, liefs ich sie mehrere Tage in ziemlich concentrirter Salpetersäure liegen und erwärmte dieselben zuweilen.

Nachdem die Röhren sodann in den Apparat eingesetzt waren, wurde die Flüssigkeit in denselben mittelst eines Kautschuckschlauchs, der auf ihr oberes Ende gesteckt wurde, in die Höhe gesaugt und darauf der Schlauch wieder ent-

fernt. Es wurden jedesmal drei Röhren von verschiedenen Durchmessern eingesetzt und gleichzeitig beobachtet.

Bisher hat man bei Capillaritätsbestimmungen den Durchmesser der Röhren so genau als möglich zu bestimmen gesucht. Diese Bestimmungen, von deren Zuverlässigkeit das ganze Resultat der Untersuchung abhängt, bieten aber besondere Schwierigkeiten. Um diese zu umgehen, wurde auf folgende Weise verfahren. Die Röhren wurden bei Untersuchung von verschiedenen Flüssigkeiten so tief eingesenkt, dafs der Meniskus sich stets an derselben Stelle der Röhre befand; diese Stelle war auf jeder Röhre durch eine Marke ein- für allemal bezeichnet. Die auf diese Weise für verschiedene Flüssigkeiten in derselben Röhre erhaltenen Höhen wurden unter sich verglichen und auf die des Wassers als Einheit bezogen. Man wird durch diese Methode unabhängig von kleinen Verschiedenheiten in der Weite der Röhren an verschiedenen Stellen und von den Abweichungen des Querschnitts von der Kreisgestalt.

Um die Zuverlässigkeit des Verfahrens zu prüfen, wurden die Höhen für destillirtes Wasser in jeder der sechs Röhren bestimmt; dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

94,65 99,68 102,95 85,64 80,49 87,43

darauf wurden die Höhen für eine bestimmte Lösung von Kalisalpeter ermittelt:

89,95 94,94 98,04 81,53 76,63 83,14

durch die Division der unteren Zahlen durch die oberen ergiebt sich:

0,9503 0,9524 0,9523 0,9520 0,9520 0,9509

Es ist also das Verhältnifs des Aufsteigens der Salpeterlösung zu dem des Wassers für alle sechs Röhren constant, und daraus folgt vollkommene Brauchbarkeit der Methode.

Um zu zeigen, in wie weit die einzelnen, unmittelbar nacheinander ausgeführten Beobachtungen mit einander übereinstimmen, führe ich in der folgenden Tabelle die am Kathetometer direct abgelesenen Zahlen und die gleichzeitig beobachteten Temperaturen an:

| No. 1 | Temp. | No. 2 | Temp. | No. 3 | Temp. | Spitze |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 73,29 | 17°,0 | 78,17 | 16°,7 | 81,49 | 16°,6 | 34,84 |
| 73,48 | 16 ,5 | 78,48 | 16 ,4 | 81,65 | 16 ,3 | 34,88 |
| 73,58 | 16 ,0 | 78,52 | 16 ,0 | 81,82 | 15 ,9 | |
| 73,70 | 14 ,5 | 78,64 | 14 ,4 | 82,00 | 14 ,2 | |
| 73,70 | 15 ,2 | 78,69 | 15 ,3 | 81,98 | 15 ,5 | |
| 73,59 | 16 ,0 | 78,49 | 16 ,2 | 81,78 | 16 ,1 | |

Die Columnen 1, 2, 3 enthalten die mit den Röhren No. 1, 2, 3 ausgeführten Beobachtungen, die Columne 4 die Stellung des auf der Schraube befindlichen Striches, dessen Entfernung von der Spitze, wie oben angeführt, 52,15 Millm. betrug. Die obere der beiden in dieser Columne enthaltenen Zahlen giebt die Lage des Striches bei Beginn der Versuche; bald nachher wurde die Spitze von Neuem eingestellt und die zweite Zahl giebt die darnach beobachtete Lage des Striches.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs zunächst nach dem Aufsaugen der Stand in jeder der drei Röhren beobachtet wurde; darauf wurde die Flüssigkeit von neuem in allen drei aufgesaugt und wieder beobachtet, und so bei jeder der sechs Versuchsreihen verfahren. Die Zeit, innerhalb welcher sämmtliche Beobachtungen ausgeführt wurden, war etwa zwei Stunden.

Die einzelnen Beobachtungen für eine und dieselbe Röhre stimmen zwar nicht ganz mit einander überein, allein man sieht sogleich, dafs die Abweichungen durch die Verschiedenheiten der Temperatur bedingt sind. Es war somit nothwendig, den Einflufs derselben näher zu bestimmen, um die Beobachtungen sämmtlich auf eine und dieselbe Temperatur, nämlich 15° C. zurückführen zu können.

Ich beabsichtigte zu dem Ende den ganzen Apparat mit einem Kasten mit doppelten Wänden zu umgeben, zwischen denen Wasser von verschiedenen Temperaturen gebracht werden konnte; allein Hr. Prof. Magnus rieth mir von der Anwendung eines solchen Wasserbades ab, und zwar aus dem Grunde, weil es schwierig sey, die Temperatur eines solchen Kastens ganz constant zu halten, vorausge-

setzt, dafs sie um einige Grade von der des Zimmers verschieden sey, da die Aenderungen der Temperatur auf die einzelnen Theile des Apparats (z. B. auf die Flüssigkeit in dem Gefäfse, und die in den Röhren) in sehr verschiedenem Maafse einwirken. Auch ist aus demselben Grunde nicht anzunehmen, dafs die verschiedenen Theile des Apparats die Temperatur des Bades ganz gleichmäfsig annehmen, es sey denn, dafs man sie viele Stunden vor Beginn des Versuchs in dasselbe eingebracht habe. Ich folgte deshalb seinem Rathe und stellte die Beobachtungen in einem Zimmer an, das während des ganzen Tages auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurde. Da es sich hier überhaupt nur um Temperaturunterschiede von wenigen Graden handelte, so ist diefs Verfahren anwendbar und hat sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, völlig bewährt. Während einiger Zeit wurde nämlich das Zimmer auf der Temperatur von 9 bis 12° C. gehalten, das andere Mal auf der von 15 bis 18° C. und das dritte Mal auf der von 22,5 bis 24°,5 C. Darnach zerfallen die Beobachtungen in drei Gruppen, die in dem Folgenden mit I, II, III bezeichnet sind. Da aufserdem immer nur drei Röhren auf einmal beobachtet wurden, entweder die drei dickwandigen, oder die drei dünnwandigen, so zerfällt jede Gruppe wieder in zwei Abtheilungen, wobei die mit dickwandigen Röhren ausgeführten Beobachtungen mit *A*, die mit dünnwandigen durch *B* bezeichnet sind.

In der folgenden Tabelle sind die auf diese Weise für Wasser und vier verschiedene Lösungen von Kalisalpeter im Wasser ausgeführten Beobachtungen nach den drei Gruppen zusammengestellt. Die angeführten Höhen sind nicht die directen Ablesungen, sondern die Höhen über der Oberfläche der Flüssigkeit; jede derselben ist das Mittel aus zwei, drei oder vier einzelnen Beobachtungen, zwischen denen die Röhren jedesmal wieder durch Aufsaugen der Flüssigkeit benetzt wurden. Ebenso sind die verzeichneten Temperaturen die Mittel aus allen Beobachtungen bei je drei zusammengehörigen Röhren, die gewöhnlich weniger als um 0,5° C. von einander verschieden waren.

## Gruppe I.

| Röhre | Röhre *A* | | | | Röhre *B* | | | | Mittel der Temp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Temp. | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Temp. | |
| Destillirtes Wasser | 94,65 | 99,68 | 102,95 | 12°,5 | 85,64 | 80,49 | 87,43 | 11°,9 | 12°,2 |
| Auflösung I | 93,28 | 97,93 | 101,06 | 10 ,8 | 84,37 | 79,28 | 85,97 | 9 ,8 | 10 ,3 |
| Auflösung II | 91,49 | 96,38 | 99,55 | 11 ,7 | 83,05 | 78,03 | 84,67 | 11 ,1 | 11 ,4 |
| Anflösung III | 89,95 | 94,94 | 98,04 | 13 ,0 | 81,53 | 76,63 | 83,14 | 13 ,7 | 13 ,3 |
| Auflösung IV | 88,90 | 93,40 | 96,83 | 11 ,1 | 80,56 | 75,64 | 82,01 | 11 ,5 | 11 ,3 |



## Gruppe II.

| Röhre | Röhre *A* | | | | Röhre *B* | | | | Mittel der Temp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Temp. | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Temp. | |
| Destillirtes VVasser | 93,91 | 98,99 | 102,34 | 15°,4 | 85,18 | 80,18 | 86,98 | 15°,5 | 15°,5 |
| Auflösung I | 91,58 | 96,42 | 100,14 | 16 ,2 | 83,44 | 78,34 | 85,24 | 16 ,4 | 16 ,3 |
| Auflösung II | 90,25 | 94,99 | 98,58 | 17 ,5 | 82,26 | 77,34 | 83,81 | 17 ,5 | 17 ,5 |
| Auflösung III | 89,15 | 93,45 | 97,29 | 15 ,9 | 81,18 | 74,36 | 83,00 | 16 ,2 | 16 ,0 |
| Auflösung IV | 88,29 | 92,92 | 96,05 | 16 ,1 | 80,05 | 75,18 | 81,73 | 16 ,6 | 16 ,3 |

## Gruppe III.

| Röhre | Röhre *A* | | | | Röhre *B* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Temp. | No. 1 | No. 2. | No. 3 | Temp. | Mittel der Temp. |
| Destillirtes Wasser | 92,43 | 97,27 | 100,65 | 23°,5 | 83,85 | 78,77 | 85,31 | 23°,9 | 23°,7 |
| Auflösung I | 90,48 | 95,53 | 98,73 | 24 ,0 | 82,26 | 77,22 | 83,85 | 24 ,3 | 24 ,1 |
| Auflösung II | 89,40 | 94,24 | 97,47 | 23 ,9 | 81,30 | 76,37 | 82,87 | 23 ,7 | 23 ,8 |
| Auflösung III | 88,30 | 93,17 | 96,42 | 22 ,8 | 80,32 | 75,42 | 81,84 | 23 ,1 | 23 ,0 |
| Auflösung IV | 87,40 | 92,04 | 95,44 | 22 ,7 | 79,23 | 74,47 | 80,82 | 22 ,6 | 22 ,7 |

die Lösung I enthielt in 100 Gewth. 4,630 Gewth. Salz
» » II do do 7,572 » »
» » III do do 10,405 » »
» » IV do do 13,218 » »

Für die Bestimmung der erforderlichen Correctionen sind nur die Gruppen I und III benutzt, da bei der Beobachtung der Gruppe II die Temperaturen weniger constant waren. Zunächst war es erforderlich, für jede einzelne Flüssigkeit die Differenz der Höhen bei den verschiedenen Temperaturen für alle Röhren auf dieselbe Einheit zurückzuführen. Es wurden defshalb die entsprechenden Werthe der Gruppe III durch die der Gruppe I dividirt. Die auf diese Weise erhaltenen Quotienten sind, mit 100 multiplicirt, die Höhen bei der höheren Temperatur, die bei der niederen gleich 100 gesetzt.

| | Destillirtes Wasser | Auflösung I | Auflösung II | Auflösung III | Auflösung IV |
|---|---|---|---|---|---|
| Höhe bei<br>die bei | 23°,7<br>12°,2=100mm | 24°,1<br>10 ,3 | 23°,8<br>11 ,4 | 23°,0<br>13 ,3 | 22°,7<br>11 ,3 |
| | 97,65mm | 97,00 | 97,72 | 98,16 | 98,31 |
| | 97,58 | 97,55 | 97,78 | 98,14 | 98,54 |
| | 97,77 | 97,69 | 97,91 | 98,35 | 98,56 |
| | 97,91 | 97,50 | 97,89 | 98,52 | 98,35 |
| | 97,86 | 97,40 | 97,87 | 98,42 | 98,45 |
| | 97,57 | 97,53 | 97,87 | 98,44 | 98,55 |
| Mittel | 97,72 | 97,44 | 97,84 | 98,34 | 98,46 |
| Differenz der Temperaturen | 11°,5 | 13°,8 | 12°,4 | 9°,7 | 11°,4 |
| Differenz der Höhe für 1° C. | 0,198mm | 0,185 | 0,174 | 0,171 | 0,135 |

Dividirt man, um die Höhen der verschiedenen Salzlösungen auf die des Wassers als Einheit zu beziehen, in den Tabellen I, II, III die Höhen jeder Röhre durch die des Wassers, so erhält man die folgende Tabelle *A*.

## Tabelle *A*.

### Gruppe I.

| Röhre | Röhre *A*. No. 1 | Röhre *A*. No. 2 | Röhre *A*. No. 3 | Röhre *B*. No. 1 | Röhre *B*. No. 2 | Röhre *B*. No. 3 | Mittel | Temp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Destillirtes Wasser | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 12°,2 |
| Auflösung I | 0,9855 | 0,9824 | 0,9817 | 0,9852 | 0,9850 | 0,9833 | 0,9839 | 10 ,3 |
| Auflösung II | 0,9666 | 0,9669 | 0,9670 | 0,9698 | 0,9694 | 0,9684 | 0,9680 | 11 ,4 |
| Auflösung III | 0,9503 | 0,9524 | 0,9523 | 0,9520 | 0,9520 | 0,9509 | 0,9516 | 13 ,3 |
| Auflösung IV | 0,9392 | 0,9370 | 0,9405 | 0,9407 | 0,9397 | 0,9380 | 0,9392 | 11 ,3 |

### Gruppe II.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Destillirtes Wasser | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 15°,5 |
| Auflösung I | 0,9752 | 0,9740 | 0,9785 | 0,9796 | 0,9770 | 0,9799 | 0,9774 | 16 ,3 |
| Auflösung II | 0,9610 | 0,9596 | 0,9633 | 0,9657 | 0,9646 | 0,9636 | 0,9629 | 17 ,5 |
| Auflösung III | 0,9493 | 0,9440 | 0,9507 | 0,9530 | 0,9523 | 0,9542 | 0,9506 | 16 ,0 |
| Auflösung IV | 0,9392 | 0,9387 | 0,9385 | 0,9398 | 0,9376 | 0,9396 | 0,9389 | 16 ,3 |

### Gruppe III.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Destillirtes Wasser | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 23°,7 |
| Auflösung I | 0,9789 | 0,9821 | 0,9809 | 0,9810 | 0,9803 | 0,9829 | 0,9810 | 24 ,1 |
| Auflösung II | 0,9672 | 0,9688 | 0,9684 | 0,9696 | 0,9695 | 0,9714 | 0,9691 | 23 ,8 |
| Auflösung III | 0,9553 | 0,9578 | 0,9580 | 0,9579 | 0,9575 | 0,9593 | 0,9576 | 23 ,0 |
| Auflösung IV | 0,9456 | 0,9462 | 0,9482 | 0,9449 | 0,9454 | 0,9474 | 0,9468 | 22 ,7 |

Reducirt man die in der Tabelle *A* enthaltenen Mittel auf die Temperatur von 15° C. und multiplicirt sie mit 100, so erhält man:

Mittelwerthe bei 15° C.

| | Gruppe I | Gruppe II | Gruppe III |
|---|---|---|---|
| Destillirtes Wasser | 99,45 | 100,09 | 101,72 |
| Auflösung I | 97,53 | 97,97 | 99,75 |
| Auflösung II | 96,19 | 96,70 | 98,39 |
| Auflösung III | 94,88 | 95,22 | 97,07 |
| Auflösung IV | 93,45 | 94,05 | 95,61 |

und berechnet man die Zahlen auf das Wasser als Einheit, so erhält man:

Verhältnifs der Capillarhöhen bei 15° C.

| | Gruppe I | Gruppe II | Gruppe III | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| Destillirtes Wasser | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Auflösung I | 98,07 | 97,89 | 98,06 | 98,00 |
| Auflösung II | 96,73 | 96,62 | 96,73 | 96,69 |
| Auflösung III | 95,41 | 95,14 | 95,43 | 95,33 |
| Auflösung IV | 93,97 | 93,97 | 93,99 | 93,98 |

Die Dichtigkeiten der vier angewandten Lösungen sind mit einem Pyknometer bestimmt, welches durch einen durchbohrten, mit Capillarrohr versehenen Glasstöpsel verschlossen wurde. Der Inhalt wurde bei drei verschiedenen Zimmertemperaturen gewogen, nachdem die aus der Capillarröhre hervorgetretene Flüssigkeit entfernt war. Die auf die Temperatur von 15° C. reducirte Dichtigkeiten, die des Wassers bei der Temperatur + 4° C. als Einheit gesetzt, sind die folgenden:

Dichtigkeiten bei 15° C.

| | |
|---|---|
| Destillirtes Wasser [1]) | 0,99918 |
| Auflösung I | 1,0270 |
| Auflösung II | 1,0465 |
| Auflösung III | 1,0657 |
| Auflösung IV | 1,0862 |

1) Die Dichtigkeit des Wassers ist nach der von Kopp angegebenen Formel berechnet.

Nach der Multiplication der Höhen mit den entsprechenden Dichtigkeiten, erhält man die folgenden *Capillaritätsconstanten*:

| | |
|---|---|
| Destillirtes Wasser | 99,918 |
| Auflösung I | 100,65 |
| Auflösung II | 101,19 |
| Auflösung III | 101,59 |
| Auflösung IV | 102,08 |

Nach der Reduction dieser Zahlen auf Wasser gleich 100, ergeben sich für die Temperatur 15° C.:

| | Capillaritätsconstanten | Dichtigkeit | Concentrationen |
|---|---|---|---|
| Destillirtes Wasser | 100,00 | 0,99918 | [1]) |
| Auflösung I | 100,73 | 1,0270 | 4,630 |
| Auflösung II | 101,27 | 1,0465 | 7,572 |
| Auflösung III | 101,68 | 1,0657 | 10,405 |
| Auflösung IV | 102,17 | 1,0862 | 13,218 |

Bezeichnet:

$G$, die Capillaritätsconstante für die Auflösung,

$A$ die Capillaritätsconstante für destillirtes Wasser,

$q$, die Gewichtsmenge des Salzes in 1 Grm. Auflösung,

$p$, die Gewichtsmenge des Wassers in 1 Grm. Auflösung,

$k$ eine aus den Beobachtungen zu bestimmende Constante,

so scheint die Formel

$$G, = A(p, + q, k)$$

1) Aus den Beobachtungen von Guthrie über die Gröfse der Tropfen für Kalisalpeterauflösung im Wasser bei verschiedenen Concentrationen folgen die Gewichtsmengen der von der Längeneinheit der Contactlinie gehobenen Flüssigkeitssäulen d. h. die Capillaritätsconstanten einem ganz anderen Gesetze, sie sind nämlich:

| Capillaritätsconstanten | Dichtigkeiten |
|---|---|
| 7,523 | 1,0000 |
| 7,566 | 1,0164 |
| 7,283 | 1,0341 |
| 7,201 | 1,0511 |
| 6,880 | 1,0680 |
| 7,238 | 1,0832 |
| 7,422 | 1,0987 |
| 7,566 | 1,1130 |

(Fortschritte der Physik 1865, S. 109.)

ziemlich befriedigend den Zusammenhang zwischen den beobachteten Capillaritätsconstanten auszudrücken. Setzt man nämlich die Constante $k = 1{,}1628$, so erhält man:

| berechnet | beobachtet |
|---|---|
| 100,00 | 100,00 |
| 100,75 | 100,73 |
| 101,23 | 101,27 |
| 101,69 | 101,68 |
| 103,15 | 102,17 |

## Salmiak.

Aufser den Auflösungen von Kalisalpeter im Wasser, habe ich noch die von Chlorammonium bei vier verschiedenen Concentrationen untersucht; dabei habe ich die oben mit *B* bezeichneten Röhren benutzt, statt der Röhre *A* aber, deren Reinigung nach dem langen Gebrauch immer mehr und mehr Zeit in Anpsruch nahm, wurden drei neue Röhren, die ich mit *A'* bezeichne, angewandt. Die Beobachtungen mit diesen sechs Röhren haben folgende Resultate gegeben.

| | Röhre *A'* | | | | Röhre *B* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Röhre | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Temperatur | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Temperatur | Mittel d. Temperatur |
| Dest. Wasser | 86,64 | 95,84 | 102,65 | 16°,1 | 85,04 | 80,01 | 86,80 | 16°,0 | 16°,0 |
| Lösung I | 86,88 | 96,05 | 103,15 | 16 ,6 | 85,41 | 80,33 | 87,37 | 16 ,0 | 16 ,3 |
| Lösung II | 87,36 | 96,72 | 103,67 | 16 ,1 | 86,02 | 80,62 | 87,81 | 16 ,2 | 16 ,2 |
| Lösung III | 88,09 | 97,40 | 104,42 | 16 ,5 | 86,72 | 81,63 | 88,64 | 16 ,6 | 16 ,6 |
| Lösung IV | 88,82 | 98,08 | 105,36 | 16 ,1 | 87,33 | 82,10 | 89,06 | 15 ,9 | 16 ,0 |

Die Concentrationen und die entsprechenden Dichtigkeiten der vier Auflösungen waren:

| | Gewichtsmenge des Salzes in 100 Grm. Lösung | Dichtigkeiten |
|---|---|---|
| Destillirtes Wasser | | 0,99918 |
| Lösung I | 5,247 | 1,0156 |
| Lösung II | 13,645 | 1,0406 |
| Lösung III | 20,449 | 1,0587 |
| Lösung IV | 25,242 | 1,0721 |

Man sieht, dafs hier auffallender Weise die Höhen gröfser sind als beim Wasser, und dafs sie mit dem Salzge-

halt zunehmen; um zu untersuchen, ob auch einige andere Auflösungen diefs abweichende Verhalten zeigen, dafs die Capillarhöhen gröfser sind als die des Wassers, habe ich folgende geprüft: Die Auflösung von Zucker, Chlornatrium, Jodammonium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und von Ammoniak, habe aber für alle die Höhen kleiner als für Wasser gefunden.

Berechnet man die gefundenen Werthe für das Wasser als Einheit, so ergiebt sich:

| | Röhre *A'* | | | Röhre *B* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Röhre | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Mittel | Temp |
| Dest. Wasser | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 16°,0 |
| Lösung I | 100,28 | 100,22 | 100,49 | 100,43 | 100,40 | 100,66 | 100,41 | 16 ,3 |
| Lösung II | 100,83 | 100,92 | 100,99 | 101,15 | 100,76 | 101,16 | 100,97 | 16 ,2 |
| Lösung III | 101,67 | 101,63 | 101,73 | 101,97 | 102,02 | 102,12 | 101,86 | 16 ,6 |
| Lösung IV | 102,52 | 102,34 | 102,64 | 102,69 | 102,61 | 102,60 | 102,57 | 16 ,0 |

Wie früher berechnen sich hieraus die Capillaritätsconstanten, wie folgt:

Capillaritätsconstanten.

| | |
|---|---|
| Destillirtes Wasser | 100,00 |
| Lösung I | 102,06 |
| Lösung II | 105,16 |
| Lösung III | 107,93 |
| Lösung IV | 110,06 |

Berechnet man diese Werthe nach der gegebenen Formel, indem man $k = 1{,}3895$ setzt, so erhält man:

| berechnet | beobachtet |
|---|---|
| 100,00 | 100,00 |
| 102,04 | 102,06 |
| 105,31 | 105,16 |
| 107,96 | 107,93 |
| 109,83 | 110,06 |

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen ist zwar weniger vollkommen, als beim Kalisalpeter; aber es darf nicht unberücksichtigt bleiben, dafs bei diesen Bestimmungen eine Correction wegen der Temperatur nicht stattgefunden hat.

# IX. *Ueber die Spannung flüssiger Lamellen; von Hrn. G. Van der Mensbrugghe.*

(Uebersandt vom Hrn. Verf. aus d. *Bull. de l'acad. roy. de Belgique, Sér. II, T. XXIII.*)

Zweiter Aufsatz.

In meiner ersten Arbeit über die Spannung flüssiger Lamellen [1]) gab ich die Gesetze, welchen die Curve genügen mufs, die ein biegsamer unausdehnbarer und gewichtsloser Faden annimmt, wenn er an seinem Umfang alleinig von der Contractionskraft einer im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Lamelle ergriffen wird. Das eine dieser Gesetze besteht, wie man sich erinnern wird, darin, dafs der Krümmungsradius derselbe ist in allen Punkten der besagten Linie. Andrerseits fällt die osculirende Ebene überall mit der Tangentialebene der Laminarfläche zusammen. Combinirt man nun diese beiden Eigenschaften, so gelangt man zu einer sehr wichtigen, schon von Hrn. Lamarle bezeichneten Folgerung [2]). Gesetzt nämlich, man lege durch eine Tangente der Curve den normalen Schnitt der Fläche. Dem Meusnier'schen Theorem zu Folge hat irgend ein schiefer Schnitt, der durch dieselbe Tangente geht, einen Krümmungsradius, der gleich ist der Projection des Krümmungsradius des normalen Schnitts auf die Ebene des schiefen Schnitts. Wenn man dieses Theorem auf den durch die osculirende Ebene der Curve gelegten Schnitt anwendet, so findet man, dafs der normale Schnitt nothwendig einen unendlichen Krümmungsradius haben mufs.

Daraus folgt, dafs die von dem biegsamen Faden auf den flüssigen Lamellen beschriebenen Curven genau diejenigen sind, welche Hr. Dupin *asymptotische Linien* genannt hat [3]) und Hr. Michael Roberts mit dem Namen *Erzeu-*

1) Siehe Annalen Bd. CXXXIII, S. 277.

2) Siehe den Bericht des Hrn. Lamarle über meine erste Arbeit (*Bull. de l'acad. de Belg. Sér. II, T. XXII, p.* 272.)

3) *Développements de géometrie p.* 189.

*gende Linien* (*génératrices*) belegt [1]). Hier bietet sich eine interessante Frage dar, welche den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden wird, nämlich die zu untersuchen, ob die Eigenschaften der Linien des Spannungsgleichgewichts sich vereinbaren lassen mit der Natur der Minimumfläche, mit welcher man operirt.

Bekanntlich können, nach Monge, die Flächen mit nullgleicher Mittelkrümmung vorgestellt werden durch die Gesammtheit der drei Gleichungen:

$$x = u + v \qquad y = \varphi(u) + \psi(v)$$
$$z = \sqrt{-1}\left[\int \sqrt{1+[\varphi'(u)]^2}\,du - \int \sqrt{1+[\psi'(v)]^2}\,dv\right] \quad (1)$$

wo $\varphi(u)$, $\psi(v)$ irgend welche Functionen der willkührlichen Gröfsen $u$ und $v$ sind. Andrerseits hat man für die allgemeine Gleichung der auf Minimumflächen gezogenen asymptotischen Linien (siehe die Abhandl. des Hrn. Roberts)

$$\frac{\varphi''}{\sqrt{1+\varphi'^2}}\,du^2 = \frac{\psi''}{\sqrt{1+\psi'^2}}\,dv^2 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$\varphi'$ und $\psi'$, $\varphi''$ und $\psi''$ bezeichnen die ersten und zweiten Derivirten der Functionen $\varphi(u)$ und $\psi(v)$. Es handelt sich nun darum zu sehen, ob in jedem besonderen Fall die durch die Gleichung (2) repräsentirten Curven eine gleiche Krümmung in allen ihren Punkten haben oder nicht. Im ersten Fall kann der Faden sich auf die betrachtete Laminarfläche legen, ohne eine Entstaltung derselben zu bewirken; im zweiten Fall dagegen wird er sich nicht auf der Oberfläche halten können, oder, wenn es der Fall ist, wird die Fläche nothwendigerweise verändert werden.

### 1. Ebene Fläche.

Setzen wir $\varphi'' = 0$, $\psi'' = 0$, so finden wir, nach Elimination von $u$ und $v$ aus den Gleichungen (1), ein Resultat von der Form

$$z = Ax + By + C$$

1) *Sur les surfaces dont les rayons de courbure sont égaux mais dirigés en sens opposés* (*Journ. de Liouville, T. XI, p.* 302).

folglich ist die Minimumfläche alsdann eine Ebene; da die Krümmung der von dem Faden beschriebenen Curve constant seyn mufs, so wird dieser immer eine Kreisgestalt annehmen; dafs diefs richtig sey, habe ich durch zahlreiche Versuche in meiner ersten Arbeit bewiesen.

2. Helicoide mit Richtebene (*Héliçoïde gauche à plan directeur*).

Bestimmen wir zweitens die Functionen $\varphi$ und $\psi$, indem wir nehmen

$$\varphi(u) = \sqrt{-1}\,\sqrt{1+u^2}$$
$$\psi(v) = \sqrt{-1}\,\sqrt{1+v^2}$$

so geben die Gleichungen (1) bekanntlich:

$$z = -\text{arc. tang.}\frac{x}{y}$$

und repräsentiren folglich eine Helicoïde mit Richtebene. Was die Gleichung (2) betrifft, so wird sie:

$$\frac{du}{\sqrt{1+u^2}} = \pm\frac{dv}{\sqrt{1+v^2}}$$

Um diese Differentialgleichung leicht zu integriren, setzen wir $u = \sqrt{-1}\sin\lambda$, $v = \sqrt{-1}\sin\mu$, und haben sonach

$$x = \sqrt{-1}\,[\sin\lambda + \sin\mu]$$
$$y = \sqrt{-1}\,[\cos\lambda + \cos\mu]$$
$$z = -(\lambda+\mu)$$
$$d\lambda = \pm d\mu.$$

Nimmt man das Zeichen $-$, so hat man $\lambda+\mu = -z = \text{const.}$ Man erhält sonach alle geradlinigen Generatices der Helicoïde. Nimmt man dagegen das Zeichen $+$, so findet man

$$\lambda - \mu = C$$

$$x^2 + y^2 = -4\cos^2\left(\frac{\lambda-\mu}{2}\right) = -4\cos^2\frac{C}{2}$$

Macht man $C = \pi + 2\alpha\sqrt{-1}$ so findet man:

$$x^2 + y^2 = (e^z - e^{-z})^2$$

eine Formel, welche, aufser der Axe der Helicoïde, die Gesammtheit aller Schraubenlinien von gleichem Gang, die

man auf der Fläche ziehen kann, repräsentirt; andererseits weifs man, dafs die Schraubenlinie eine constante Krümmung hat. Daraus folgt, dafs die Linien des Spannungsgleichgewichts auf der Helicoïde mit Richtebene sind: die geradlinigen Generatrices, die Axe und die Schraubenlinie von gleichem Gang mit der leitenden Schraubenlinie (*hélice directrice*) [1]).

Um diese theoretischen Deductionen auf die Probe der Erfahrung zu stellen, verwirklichte ich die besagte Fläche im Laminarzustand. Bei Anwendung eines allgemeinen Princips, welches er in einer seiner Abhandlungen gegeben, hat Hr. Plateau vor langer Zeit diese Verwirklichung ausgeführt [2]) und in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit dargelegt; er war so gut, mich zu ermächtigen, sie hier zu gebrauchen und zu beschreiben. Man construirt aus Eisendraht eine Schraubenlinie, die einen Gang von etwa 30$^{mm}$ hat und zu einem Cylinder von 45$^{mm}$ Radius gehört (Fig. 21, Taf. III). Im Allgemeinen kann man dieser Schraubenlinie eine beliebige Anzahl von Gängen geben, allein für unseren Zweck ist es besser, sich mit einem Gang zu begnügen. Die Enden dieser Linie verbindet man durch gerade Eisendrähte mit einem anderen geraden Draht, der als Axe der Schraubenlinie dient, und einen Fortsatz hat, mittelst dessen das Gerippe sich leicht in die Glycerinflüssigkeit tauchen läfst. Klar ist, dafs wir solchergestalt einen geschlossenen Umrifs (Fig. 21), welcher zu einer Helicoïde gehört, dargestellt haben. Nach dem Princip des Hrn. Plateau mufs man an dem aus der Flüssigkeit herausgezogenen Gerippe eine helicoïdale Lamelle erhalten, und diefs bestätigt auch die Beobachtung in allen Punkten.

Da die Bewahrheitung der Theorie im gegenwärtigen Fall etwas feine Versuche erfordert, so glaubte ich auf den Gebrauch von Seiden- oder Baumwollenfäden verzichten zu müssen, denn das Gewicht dieser Fäden, vereint mit dem

1) Diefs Resultat findet sich schon in dem erwähnten Bericht des Hrn. Lamarle angegeben.

2) *Recherches etc. Sér. VII*, letzten Paragraph (*Mémoires de l'acad. T. XXXVI.*) (Diese Ann. Bd. 130, S. 264.)

der Flüssigkeit, welche sie immer einsaugen, ist zu bedeutend, als dafs man davon ganz absehen könnte; wenn sich also in der Form einer Laminarfläche eine Veränderung ergäbe, so würde man sie immer, ganz oder zum Theil, der störenden Wirkung des Gewichtes des getränkten Fadens zuschreiben können. Deshalb gebrauchte ich Baumwollenfäden, deren Gewicht ganz zu vernachlässigen war; zwar sind dieselben nicht unausdehnbar, allein man kann mit sehr geringen Längen operiren.

Ich gehe nun zur Beschreibung der Versuche. Zuvörderst ist es mir nicht geglückt, die geradlinigen Generatrices der Helicoïde darzustellen. Wenn ich, nachdem ein Baumwollenfaden nach einer dieser Generatrices ausgespannt worden, die Laminarfläche darstellte, und das Stück der Lamelle auf der einen oder anderen Seite des Fadens zum Platzen brachte, so beschrieb dieser immer, statt einer geraden, eine gegen die Aufsenseite der Lamelle concave Linie. Dieſs mufs so seyn. Ist nämlich $m$ (Fig. 22, Taf. III) ein Punkt des als gerade vorausgesetzten Fadens $ab$, so wird dieser Punkt offenbar von drei Kräften sollicitirt, von den beiden gleichen und entgegengesetzten Spannungen des Fadens und von der gegen $ab$ winkelrechten Resultante $mr$ aller Elementar-Actionen der Spannung der Flüssigkeit auf $m$. Nun ist klar, dafs diese Kräfte sich niemals das Gleichgewicht halten können, es sey denn, die beiden ersteren wären unendlich. Da es nun unmöglich ist, diese Bedingung zu erfüllen, und der Faden überdiefs nicht unausdehnbar ist, so müssen die beiden in $m$ auslaufenden Elemente sich nothwendig gegen die Lamelle beugen. Dasselbe findet in allen Punkten des biegsamen Fadens statt, und folglich mufs die erhaltene Curve concav seyn gegen das Aeufsere der Figur, wie ich es auch immer beobachtet habe.

Dieselbe Schlufsfolge zeigt auch, dafs jede Gleichgewichtslinie, die ein biegsamer Faden darstellt und die eine Laminarfläche partiell begränzt, ihre Concavität nach Aufsen kehrt. Die Gleichgewichtscurven, welche dieser Bedingung genügen, sind also die einzigen realisirbaren. Darauf hat man bei

den Versuchen, um die es hier sich handelt, immer Rücksicht zu nehmen.

Ich komme nun zu der Darstellung einer Gleichgewichts-Schraubenlinie, in den Fällen, wo der Versuch allen Einschränkungen der Theorie entspricht. Ich verfahre folgendermafsen. Ich beginne damit, die Länge einer Schraubenwindung zu suchen, welche auf einem Cylinder von z. B. $6^{mm}$ Radius gezogen wäre und denselben Gang hätte wie die leitende Schraubenlinie (*hélice directrice*) des von mir angewandten Gerippes (dieser Gang, gemessen mit dem Kathetometer, beträgt $31^{mm},1$). Die Länge, um die es sich handelt, ist also gleich der Hypotenuse eines rechtwinkligen Dreiecks, dessen zwei andere Seiten respective sind $\pi \times 12^{mm}$ und $31^{mm},1$ d. h. gleich $48^{mm},9$. Ich nehme also einen Baumwollenfaden, der, wenn er mit Glycerinflüssigkeit getränkt ist, möglichst genau diese Länge habe. Mittelst ein wenig Wachs befestige ich die beiden Enden auf $6^{mm}$ von der Axe, in zwei Punkten der starren Drähte, welche die äufsersten Generatrices der Helicoïde vorstellen. Bei dieser Operation mufs man sorgfältig darauf sehen, das zweite Ende des Fadens nicht eher zu befestigen, als bis man diesen eine ganze Umdrehung um die solide Axe in dem von der Richtung der leitenden Schraubenlinie vorgezeichneten Sinn hat machen lassen. Dann tauche ich das Gerip in Glycerinflüssigkeit, ziehe es heraus und erhalte so eine helicoïdale Lamelle, auf welcher der Baumwollenfaden schwimmt. Hierauf zerreifse ich, mittelst einer Spitze aus Filtrirpapir, den zwischen der Axe und dem Baumwollenfaden liegenden Theil der Laminarfläche, damit die Concavität der erhaltenen Curve auswärts der Lamelle sey. Sogleich äufsert sich die Spannung der Flüssigkeit längs dem ganzen Faden und dieser krümmt sich einer Schraubenlinie gemäfs, die vollkommen das Ansehen der Fig. 21, Taf. III hat.

Um zu erfahren, ob bei dieser Operation der übrig bleibende Theil der Fläche verändert worden, befestigte ich den Stiel des Gerippes an einem Gestell, und bevor ich die Lamelle zerrifs und dadurch eine Schraubenlinie hervor-

brachte, stellte ich eine Kerzenflamme in solcher Weise auf, dafs ich durch Reflexion der Strahlen an einem 7 bis $8^{mm}$ von der Axe entfernten Punkt der Fläche ein helles Bild im Brennpunkt des Fernrohrs eines Kathetometers erhielt. Sobald dieſs Bild genau im Centrum des Fadenkreuzes war, liefs ich wie zuvor die Schraubenlinie entstehen und beobachtete abermals das Bild der Flamme; ich fand, dafs es verschoben war, aber um eine kaum merkliche Gröfse. Diese geringe Entstaltung erklärt sich, glaube ich, sehr gut durch die schwache Ausdehnbarkeit des Fadens, welche die Regelmäfsigkeit der Curve stört. Wenn man dagegen eins der Enden des Fadens auch nur wenig der Axe nähert oder von ihr entfernt, ohne das andere Ende zu berühren, so erleidet das Bild der Flamme sogleich eine beträchtliche Verschiebung, was klar beweist, dafs alsdann die Lamelle eine sehr beträchtliche Entstaltung erleidet. Ich schliefse daraus, dafs die einzigen Curven des Spannungsgleichgewichts, welche sich auf der Helicoïde mit Richtebene sehr nahe darstellen lassen, die Schraubenlinien auf Cylindern sind, deren gemeinschaftliche Axe zusammenfällt mit der der in Rede stehenden Fläche.

Ich habe hier zwei Bemerkungen zu machen. Zunächst nehme ich den Einfallspunkt der von der Flamme ausgehenden Strahlen bei 7 oder $8^{mm}$ von der Axe, d. h. in unmittelbarer Nähe der dargestellten Schraubenlinie, damit ich, nach dem Zerreifsen des zwischen der Axe und dem Faden liegenden Stücks der Lamelle, die eingetretene Entstaltung besser beobachten kann. Diese Vorsicht ist nothwendig, denn wie ich weiterhin zeigen werde, ist die Veränderung der Figur desto stärker, je mehr man sich dem Baumwollenfaden nähert. Wenn man, statt das zwischen der Axe und dem biegsamen Faden liegende Stück der Lamelle zu sprengen, dasjenige zerreifst, welches zwischen dem Faden und der leitenden Schraubenlinie liegt, so sieht man den Faden plötzlich längs der Axe der Figur zurückgeworfen. Dieſs rührt offenbar davon her, dafs die Tendenz, welche die rückständige Lamelle besitzt, die kleinst mögliche Fläche

darzubieten, sich dann frei äufsern kann, bis zum Moment, wo diese Fläche vernichtet ist.

Nach dem Studium der Linien, welche von Baumwollenfäden, deren Enden an zwei Punkten des Gerippes befestigt sind, erzeugt werden, kann man sich die Aufgabe stellen, in einer helicoïdalen Lamelle eine Oeffnung entstehen zu lassen, die durch einen Faden von geschlossenem Umrifs begränzt sey. Der Versuch gelingt immer, wenn der Faden nicht zu lang ist, nur stellt dann die Lamelle keine Helicoïde dar, wovon man sich leicht durch den oben beschriebenen Procefs überzeugen kann. Man findet auf dieselbe Weise, dafs die Entstaltung der Lamelle desto ausgesprochener ist, als die Oeffnung sich in Portionen von stärkeren Krümmungen befindet. Ich fragte mich, ob die Lamelle nicht ein gröfseres Areal erlange, in dem Maafse sie tiefer verändert wird, und demgemäfs nicht einen mit dieser Vergröfserung der Fläche wachsenden Widerstand entgegensetzt, in dem Maafse als diese sich mehr entferne von der Gestalt des ursprünglichen stabilen Gleichgewichts. Diese Voraussicht hat sich durch folgenden Versuch auf eine recht sonderbare Weise bestätigt. Man lege auf die helicoïdale Lamelle einen Baumwollenfaden von 50 bis $60^{mm}$ Länge, dessen Enden man verknüpft hat. Nachdem man die Lamelle im Innern dieses Umrisses gesprengt hat, kann man den Faden, vermöge seines Gewichts auf allen Theilen der Fläche, herumführen, bis auf die Nähe der Axe der Helicoïde. Zwar kann man den Faden gezwungen auch in diese Portion der Lamelle einführen; allein so wie man ihn losläfst, entfernt er sich ungeachtet seines Gewichts lebhaft von der Axe und begiebt sich nach den Portionen von schwächerer Krümmung.

### 3. Catenoïde.

Wenn man, als dritte Hypothese, $\varphi(u) = \sqrt{1 - u^2}$ und $\psi(v) = \sqrt{1 - v^2}$, so stellen die Gleichungen (1) bekanntlich eine Catenoïde vor und die asymptotischen Linien werden gegeben durch die Relation :

$$r = \frac{a}{2}\left( e^{\omega - x} + e^{-\omega + \alpha}\right) .$$

worin $r$ und $\omega$ Petorcoordinaten bezeichnen und $\alpha$ eine willkührliche Constante ist.

Nach einer allgemeinen, von Hrn. Roberts bewiesenen Eigenschaft schneiden nun diese Linien die Meridiancurven der Catenoïde unter 45° [1]). Folglich sind es helicoïdale Curven, deren Schraubengänge desto breiter sind als sie sich weiter vom Hohlkehlkreise (*cercle de gorge*) entfernen. Sie können daher nicht in allen Punkten denselben Krümmungsradius haben [2]) und sind folglich keine Curven des Spannungsgleichgewichts. Um dieses Resultat durch directe Beobachtung zu bewahrheiten, bediene ich mich wieder der beiden, in meinem ersten Aufsatz beschriebenen Ringe. Sie halten 70$^{mm}$ im Durchmesser; der obere ist mit einer Gabel versehen, der untere wird von einem Dreifufs getragen. Gesetzt der Abstand dieser Ringe sey 40$^{mm}$, so suche ich die Länge des von dem einen zum andern gezogenen Stücks der asymptotischen Linie. Dazu reicht es hin, die Länge

1) Siehe die Abhandlung des Hrn. Michael Roberts, *p.* 312. Diese Eigenschaft erlaubt unmittelbar die obige Gleichung zu erhalten. Denn einerseits wird die meridiane Kettenlinie repräsentirt durch die Relation:

$$v = \tfrac{1}{2}a\left( e^{\frac{z}{a}} + e^{-\frac{z}{a}}\right);$$

und andrerseits wird die Gleichung der Trajectorie, die in jedem Punkt einen Winkel von 45° mit der Meridianlinie bildet, gegeben durch die Formel:

$$d\omega = \frac{dz}{r}\sqrt{1+\left(\frac{dr}{dz}\right)^2} = \frac{dz}{a}$$

woraus:

$$\omega = \frac{z}{a} + \alpha \text{ und } r = \frac{a}{2}\left(e^{\omega - x} + e^{-\omega + x}\right).$$

(Siehe die Abhandlung des Abbé Aoust: ***Sur les trajectoires qui coupent sous un angle constant les courbes méridiennes des surfaces de révolution*** (*Journ. de Liouville*, *T. XI*, *p.* 184).

2) In dem schon erwähnten Bericht giebt Hr. Lamarle für den Werth dieses Krümmungsradius: $T\sqrt{2}$, worin $T$ der Theil der Tangente des Meridians von dem betrachteten Punkt bis zur Umdrehungsaxe ist.

des zwischen denselben Ringen liegenden Stücks der meridianen Kettenlinie zu dividiren durch den Cosinus von 45° [1]). So erhalte ich für die gesuchte Länge sehr nahe 63$^{mm}$. Andererseits ist es leicht zu finden, dafs die Meridian-Ebenen, welche durch die Enden dieses Stücks der asymptotischen Linie gehen, einen Winkel von etwa 86° mit einander machen.

Diefs gesetzt, mache ich den Versuch wie folgt. Ich befestige den mit Gabel versehenen Ring an einem Gestell und zwar recht horizontal, darunter setze ich den mit Dreifufs versehenen Ring auf eine horizontale Glastafel, solchergestalt, dafs der lothrechte Abstand zwischen beiden Ringen, gezählt von der Mitte der Dicke eines jeden Drahts, 40$^{mm}$ betrage. Hierauf befestige ich einen 63$^{mm}$ langen und mit Glycerinflüssigkeit getränkten Faden durch etwas Wachs mit einem Ende an einem Punkt des oberen Ringes, und mit dem anderen an einem Punkt des unteren. Alsdann befestige ich die Enden eines zweiten ebenso langen Baumwollenfadens an zwei Punkten, die von den ersteren 10$^{mm}$ entfernt sind und auf derselben Seite wie diese liegen. Diefs gethan, bringe ich den unteren Ring fast in Berührung mit dem oberen, und fülle den kleinen Zwischenraum, welcher beide trennt, mit Glycerinflüssigkeit aus. Dann lasse ich vorsichtig den mit Dreifufs versehenen Ring hinunter, darauf achtend, dafs die Fäden gänzlich in der sich bildenden catenoidalen Lamelle liegen. Wenn der Ring auf die Glastafel steht, messe ich mittelst eines horizontalen Kathetometers den Durchmesser des Hohlkehlkreises der Lamelle. Hierauf nähere ich diesen Ring bis auf 20$^{mm}$ dem oberen, sprenge die zwischen den Baumwollenfäden befindliche Lamelle, und lasse den unteren Ring sehr langsam wieder auf die Tafel hinab. Ich drehe ihn um die Axe der Figur so, dafs zwischen den Azimuten der Befestigungspunkte eines jeden der beiden Fäden ein Winkelabstand von 86° hergestellt sey. In diesem Augenblick bilden die Fäden zwei Curven von gleicher Gestalt, aber umgekehrter Lage. So

1) Siehe die ebenerwähnte Abhandlung des Hrn. Aout.

weit das Auge es zu beurtheilen vermag, haben diese Curven in allen Punkten eine gleiche Krümmung (Fig. 23 Taf. III). Allein nun ist die Lamelle keine Catenoïde mehr. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur die Breite der Hohlkehllinie der neuen Gestalt zu messen. Ich fand, dafs diese Breite, die übrigens nach den Azimuten verschieden ist, zwei Mllm. gröfser seyn kann, als der Durchmesser des Kreises der ursprünglichen Hohlkehle. Die Fläche ist also merklich verschieden von einer Catenoïde [1]).

Es erübrigt nun noch zu wissen, ob die Entstaltung, welche man an einer Lamelle nach dem Zerreifsen einer von dem biegsamen Faden begränzten Portion beobachtet, blofs local ist oder sich auf die ganze Fläche erstreckt. Um mich darüber aufzuklären, machte ich folgende Versuche. Ich verknüpfte die Enden eines benäfsten Baumwollenfadens zu einem geschlossenen Umfang von $92^{mm}$ Länge und legte ihn auf eine catenoïdale Lamelle, deren Hohlkehlkreis einen Durchmesser von $54^{mm},6$ ergeben hatte. Nachdem ich die Lamelle innerhalb des Baumwollenfadens zerrissen hatte, sah ich, dafs er sich nach einer windschiefen Curve anordnete, deren einer Theil sich der Linie der Hohlkehle sehr näherte. Ich brachte dann die Symmetrie-Ebene dieser Curve successive in verschiedene Azimute, und notirte, nach einer Messung mit dem horizontalen Kathetometer, die Breite der Linie, die in der Ebene des ursprünglichen Hohlkehlkreises lag. So erhielt ich folgende Resultate. Das Azimut $\alpha$ der Symmetrie-Ebene der Curve ist gezählt abwärts von der lothrechten Ebene, welche durch die Axe des Kathemometerfernrohrs geht, und $l$ bezeichnet die entsprechende Breite

1) Wenn ich in meinem ersten Aufsatz sagte, dafs durch die Gegenwart eines Fadens, welcher der Spannung einer catenoidalen Lamelle ausgesetzt sey, die Fläche nicht verändert zu werden scheine, so rührte dieſs daher, dafs ich keine genauen Messungen machte. Wenn ich übrigens eine Entstaltung beobachtet hätte, so würde ich sie, wenigstens theilweis, dem Gewicht des benäfsten Seidenfadens zugeschrieben haben.

| $\alpha$ | $l$ | $\alpha$ | $l$ |
|---|---|---|---|
| $0^0$ | $54^{mm},80$ | $100^0$ | $55^{mm},15$ |
| 45 | 54 ,95 | 135 | 54 ,90 |
| 80 | 55 ,25 | 180 | 54 ,75. |

Diese Zahlen zeigen deutlich, dafs die Entstaltung der catenoïdalen Fläche sehr bedeutend ist in der unmittelbaren Nähe des Fadens und dafs sie desto geringer wird als man sich von diesem Faden mehr entfernt. Diefs stimmt auch vollkommen mit den schon bei der windschiefen Helicoïde beschriebenen Versuchen.

Daraus folgt, dafs durch das Zerreifsen einer von dem biegsamen Faden begränzten Portion der Lamelle eine neue Minimumfläche entsteht, deren Natur sich allen vorhin angegebenen Gleichgewichtsbedingungen anschmiegt und die, bei einem mehr oder weniger grofsen Abstande, mit der ursprünglichen Fläche zusammenfällt.

Ich hätte sehr gewünscht, die experimentelle Probe auch auf andere Flächen von nullgleicher Mittelkrümmung anwenden zu können; allein die aufserordentliche Complication der Rechnungen hat mich daran gehindert. Defsungeachtet, glaube ich, erlauben die vorhin studirten Beispiele folgende Schlüsse aufzustellen.

Jedesmal, wenn man eine vom biegsamen Faden ganz oder theilweis begränzte Portion der Lamelle zerreifst, wird die ursprüngliche Fläche der Lamelle bedeutend verändert, sobald die asymptotischen Linien nicht in allen Punkten gleiche Krümmung haben. Diese Veränderung findet selbst in dem Falle statt, dafs man sucht, diesen Faden mit einer asymptotischen Linie in Coïncidenz zu bringen.

Wenn dagegen die asymptotischen Linien überall denselben Krümmungshalbmesser haben und überdiefs der Faden sich nach ihrer Richtung biegen kann, so erleidet die Lamelle nur eine sehr schwache Entstellung, die alleinig davon herzurühren scheint, dafs der Faden, als nicht unausdehnsam, der Spannung etwas nachgiebt und nicht mehr genau mit einer asymptotischen Linie zusammenfällt.

In allen Fällen beschreibt der Faden eine Curve de-

ren Krümmungshalbmesser, dem Ansehen nach, in allen Punkten derselbe zu seyn scheint.

Zum Schlusse dieses Aufsatzes sey es mir noch erlaubt, einen recht sonderbaren Spannungseffect der flüssigen Lamellen zu beschreiben.

In einem mit Gabel versehenen Ring bildet man eine ebene Lamelle und stellt ihn senkrecht auf (Fig. 24 Taf. V). Hierauf nimmt man eine Hohlkugel von sehr dünnem Glase, 8 bis 12$^{mm}$ im Durchmesser haltend und 10 bis 20 Mllgr. schwer, benetzt sie mit Glycerinflüssigkeit und bringt sie sanft mit dem unteren Theil der Lamelle in Berührung; diese rückt sogleich auf Seite der Kugel vor und bildet eine krumme Fläche, welche sich einerseits auf einem Theil des Ringes stützt, und andererseits auf einen kleinen Kreis der Kugel, parallel der Ebene dieses Ringes. Wenn man das Centrum der Kugel sanft gegen diese Ebene verschiebt, so benäfst die Lamelle die Kugel längs einer mehr oder weniger grofsen Circumferenz, welche zuletzt zur Circumferenz eines grofsen Kreises wird. Läfst man nun die Kugel auf dem Drahtring ruhen und überläfst sie sich selbst, so bleibt sie vollkommen in Gleichgewicht (Fig. 24). Man kann den Ring rasch um seine Axe drehen, ohne dafs die Lamelle platzt und ohne dafs die Hohlkugel sich von ihr ablöst.

Ist die Kugel, statt sphärisch, ellipsoïdisch, so sieht man immer das Ellipsoïd sich drehen bis zum Moment, wo es von der Ebene der Lamelle geschnitten wird nach seinem Maximum-Schnitt, welcher, nachdem er einmal in die Lamelle eingetreten ist, beständig darin bleibt, wenn man auch den Ring rasch rotiren läfst. Die von mir angewandte ellipsoïdische Kugel hielt 15$^{mm}$ im kleinsten und 20$^{mm}$ im gröfsten Durchmesser.

Denselben Versuch wiederholte ich mit der helicoïdalen Lamelle. Die Kugel ruhte auf einem Punkt der eisernen Schraubenlinie, welche sie ihrer ganzen Länge nach durchlaufen konnte, ohne die Lamelle zu verlassen, wenn ich die horizontal gehaltene Axe der Fläche sich drehen liefs.

Die Laminarfläche endigte dann an der Kugel in einer windschiefen Curve.

Die Erklärung der eben beschriebenen Effecte ist, glaube ich, folgende. So wie die ebene Lamelle die Kugel berührt, endigt sie an dieser in einem Durchschnitt, dessen Areal die Verringerung der Fläche dieser Lamelle ausdrückt. Da diese in allen Punkten der Contractionskraft der Flüssigkeit ausgesetzt ist, so strebt sie darnach so klein wie möglich zu werden, und dieſs geschieht genau, wenn der in die Ebene des Ringes eingetretene Durchschnitt *a c b* (Fig. 24) ein Maximum ist, dann ist das Gleichgewicht vollkommen stabil. Das Phänomen erklärt sich auf dieselbe Weise bei einer helicoïdalen Lamelle; nur ist die Curve des Durchschnitts der Kugel- und Lamellenfläche dann eine windschiefe Curve.

## X. *Ueber die chemische Harmonica;* *von Hrn. A. Terquem,*

Prof. d. Physik an der Fakultät zu Straſsburg.

(*Compt. rend. T. LXVI, p.* 1037.)

Die Tonbildung in der chemischen Harmonica hat ungeachtet der vielen Arbeiten über diesen Gegenstand noch keine genügende Erklärung erhalten. Die annehmlichste Theorie ist die, welche Prof. Schrötter vor mehr als zehn Jahren gegeben hat [1]). Nach ihm führt der Luftstrom, der in der tönenden Röhre durch die Verbrennung des Gases erzeugt wird, dieſs letztere mit sich und bedingt einen rascheren Ausfluſs aus dem Entwicklungsrohr. Daraus entsteht eine Druckverminderung in dem das Gas erzeugenden Apparat und in Folge dessen wird das Gas einige Augenblicke in der Ableitungsröhre zurückgedrängt, bis es, fortdauernd zur Mündung gelangend, den ursprünglichen Druck wieder

1) Sitzungsberichte d. Wien. Akad. Bd. XXIV (1857) S. 18. (P.)

herstellt und abermals entweicht. Die Wirkung des die Flamme umgebenden Luftstroms auf diese und ihre Oscillation kann nicht geläugnet werden; indefs hat Schrötter in seiner Erklärung zwei Fundamentalpuncte nicht in Rechnung gezogen: 1) die Verbrennung selbst und 2) den Einfluſs der Dimensionen der tönenden Röhre und der darin entstehenden Druckverminderungen. Nach seiner Theorie müfste jedes Gas, selbst ein nicht verbrennliches, einen Ton erzeugen, wenn man es durch eine ausgezogene Röhre in eine weitere, in der ein aufsteigender Luftstrom existirte, ausströmen liefse.

Ich dagegen habe gefunden, daſs, wenn man in der chemischen Harmonica das Wasserstoffgas durch Kohlensäure ersetzt und mittelst einer Weingeistlampe einen aufsteigenden Luftstrom hervorbringt, durchaus kein Ton entsteht. Ebenso wenig geschieht diefs mit einem Gemenge von Wasserstoff und Kohsensäure, so lange man dasselbe nicht entzündet. So wie man es aber entzündet, bildet sich der Ton. Die Verbrennung des Gases, aufser dem von ihr erzeugten aufsteigenden Luftstrom, ist also eine Grundbedingung zur Erzeugung des Tons.

Die Luft der tönenden Röhre erleidet überdiefs in Folge ihrer Schwingungsbewegung Druckveränderungen. Welche Beziehung findet aber statt zwischen diesen Schwingungen und denen der Flamme? Um diefs zu ermitteln bediene ich mich des folgenden Apparats. Eine kupferne Büchse (*virole de cuivre*) von 2 bis 3 Centim. Durchmesser und 6 bis 7 Centim. Höhe trägt seitwärts eine kleine manometrische Kapsel, analog derjenigen, welche Hr. König erdacht hat, um mittelst der Flammen die Schwingungsbewegung der Gassäulen zu zeigen. Diese Kapsel ist auf Seite der Büchse durch eine Membran verschlossen; nach aufsen trägt sie zwei Röhren, eine zur Herbeiführung des Leuchtgases, die andere zum Anzünden desselben. Diese Büchse wird zwischen zwei gleiche Glasröhren gestellt, welche daran gekittet sind, und jede eine Höhe von ungefähr 50 bis 60 Centim. haben. Ein Entwicklungsrohr, ausgezogen an

seinem Ende, dringt in diefs Röhrensystem, geht etwas über die Kupferbüchse hinaus und dient zur Herbeiführung des verbrennlichen Gases. Auf diese Weise sieht man gleichzeitig zwei Flammen, eine innerhalb und eine aufserhalb der Harmonicaröhre, und kann ihre Schwingungsbewegungen vergleichen.

Zu dem Ende befindet sich zwischen beiden Flammen ein kleiner durchsichtiger platinirter Glasspiegel, der erlaubt die äufsere Flamme durch Reflexion und die innere durch Transparenz zu sehen. Der Spiegel ist so regulirt, dafs das Bild der einen Flamme genau mit dem der anderen zusammenfällt, oder sich wenigstens in derselben Vertikale befindet; es ist sogar vortheilhaft, die innere Flamme ein wenig über die äufsere zu stellen [1]). Dann betrachtet man diese beiden Flammen in einem rotirenden Spiegel und verdeckt dabei die äufsere durch einen kleinen Schirm. Die Schwingungen der beiden Flammen werden durch den rotirenden Spiegel zerlegt, und man findet leicht, dafs ihre Schwingungsbewegungen in Discordanz sind. Die Schwingungen der äufseren Flamme entspringen einfach aus den Druckveränderungen, welche die Luft der tönenden Röhre erfährt; die Flamme sinkt, wenn die Luft sich ausdehnt, und sie steigt, wenn die Luft comprimirt wird; durch Vermittlung der Membran, welche einen Theil der Röhrenwand ausmacht, wird sie in Schwingung versetzt. Da die Bewegungen der beiden Röhren in Discordanz stehen, so folgt, dafs die innere Flamme sich jedesmal verlängert, wenn der Druck in der tönenden Röhre geringer ist als der atmosphärische, und dafs sie dagegen sich verkürzt während der Periode der Verdichtung.

Hierdurch erklärt sich die von Sondhaufs entdeckte Thatsache, dafs, um einen der harmonischen Töne der tönenden Röhre zu erzeugen, das Ende der Entwicklungsröhre sich in der Nähe eines diesem harmonischen Ton entspre-

1) Eine analoge Methode hat Hr. Zoch angewandt, um die Interferenz der beiden Schwingungsbewegungen zu studiren (Pogg. Ann. Bd. 127, S. 580, und Bd. 128, S. 497).

chenden Knotens befinden müsse. Man kann also annehmen, dafs im Allgemeinen drei successive Phänomene zur Erzeugung des Tons in der Harmonica beitragen.

1. Der aufsteigende Luftstrom sucht, wie es Schrötter voraussetzte, Abwechslungen in der Gröfse der Flamme ohne alle Regelmäfsigkeit hervorzubringen, wie es der Fall ist, wenn man in eine Flamme bläst.

2. Diese Flamme bewirkt, indem sie mit den Abwechslungen brennt, eine gewisse Periodicität in dem Eintritt der Luft in den unteren Theil der tönenden Röhre. Daraus entstehen Schwingungen, die, indem sie an beiden Enden der Röhre reflectirt werden, stehende Wellen hervorrufen, welche den Dimensionen der Röhre, der Natur und Temperatur des in ihr enthaltenen Gases entsprechen.

3. Die in der Röhre erzeugten Schwingungen reagiren auf die Flamme solchergestalt, dafs ihre Schwingungen in Einklang kommen mit den Druckveränderungen im Innern der tönenden Röhre.

Die wahre Ursache der Tonbildung ist offenbar der periodische Eintritt der Luft in den untern Theil der Röhre, hervorgerufen durch die Alternanzen der Flamme. Es findet sich hier eine grofse Analogie zwischen der chemischen Harmonica und den Mundstücken der Flöte, eine Analogie, die ich durch fernere Versuche zu beweisen gedenke.

Was die Gestalt der Flamme betrifft, so können drei Fälle eintreten.

1. Wenn die Flamme etwas lang und der Luftstrom wenig intensiv ist, so erstreckt sich die Schwingungsbewegung nicht bis zur Basis der Flamme; im rotirenden Spiegel untersucht, zeigt sie das Ansehen einer continuirlichen Sinuslinie.

2. Ist der Luftstrom und demgemäfs die Schwingungsbewegung intensiver, so vibrirt die Flamme in ihrer ganzen Ausdehnung und kann selbst vollständig erlöschen. Im drehenden Spiegel sieht man dann die beiden Flammen vollständig isolirt von einander. Wegen der hohen Tempera-

tur, die am Brenner herrscht, entzündet sich das Gas wieder von selbst.

3. Wird die Schwingungsbewegung noch intensiver, so bemerkt man in der Entwicklungsröhre eine kleine umgekehrte Flamme, die, gesehen im rotirenden Spiegel, mit der äufseren abwechselt. Diefs, fast ausnahmsweise Phänomen, war der Ausgangspunkt der Schrötter'schen Theorie; man kann es kaum anders als bei Anwendung von Wasserstoff beobachten.

## XI. *Studien über Steinsalzsäulen und deren Anwendung bei Untersuchungen über dunkle Wärmestrahlungen; von Hrn. P. Desains.*

(*Compt. rend. T. LXVI, p.* 1246.)

Wenn man die Eigenschaften der Wärme aus Quellen von niederer Temperatur studirt, wird man oft durch die Schwierigkeit aufgehalten, sich diese Wärme in einem wohlbekannten Polarisationszustand und in Bündeln zu verschaffen, die hinreichend intensiv sind, ohne doch aus zu divergirenden Strahlen gebildet zu seyn.

Polarisirende Säulen, aus Steinsalzplatten gebildet, können dann von grofsem Nutzen seyn, und ich erlaube mir hier einige der Resultate mitzutheilen, welche mir ihre Anwendung zu erhalten verstattete.

Ich verdanke die von mir benutzten der Gefälligkeit des Hrn. Rühmkorff. Sie sind gebildet aus recht reinen Platten von 3 bis 4 Millm. Dicke und ungefähr 50 Quadratcentim. Fläche. Ich besitze zehn solcher Platten und bilde daraus eine oder mehre Säulen, welche ich in dicken, inwendig geschwärzten Kupferröhren befestige. Die Röhren lassen sich um ihre Axe drehen, so dafs man die Reflexionsebene leicht in jedes beliebige Azimut stellen kann.

Um eine Idee zu geben von den Effecten, die man mit diesen Apparaten erhalten kann, reicht es hin, den folgen-

den Versuch anzuführen. Die Strahlung einer bis 160° C. erhitzten Kupferplatte ging durch zwei hintereinander aufgestellte Säulen, von vier Platten eine jede, und gelangte so zum thermoskopischen Apparat, der etwa $0^m,75$ von der Quelle abstand.

Wenn die Reflexionsebenen beider Apparate parallel waren, stiegen die erzeugten Ablenkungen auf 12°; sie verringerten sich auf 7°, wenn man eine der Säulen um 90° drehte, ohne dabei, wohl verstanden, irgend etwas an der Orientirung zu ändern.

Die Steinsalzsäulen erlauben also die Strahlen von niederer Temperatur mit Bequemlichkeit zu polarisiren, ohne dabei die Intensität in einem zu bedeutenden Verhältnifs zu verringern. Dabei erlauben sie eine directe Graduation. Um zu erfahren, in welchem Verhältnifs eine gegebene Säule ein sie durchdringendes Wärmebündel polarisire, verschaffe man sich eine zweite ganz ähnliche Säule, stelle sie genau hintereinander und lasse eine selbe Strahlung durch sie hingehen, erst bei paralleler, dann bei rechtwinklich gekreuzter Stellung ihrer Polarisationsebenen. Sind $p$ und $q$ die Effecte, welche in beiden Fällen die durchgegangenen Strahlen auf einen selben thermoskopischen Apparat hervorbringen, so drückt die Quadratwurzel aus:

$$\frac{p-q}{p+q}$$

das Verhältnifs aus, in welchem jede Säule die von ihr durchgelassene Wärme polarisirt [1]).

Mittelst der Steinsalzsäulen konnte ich sehr leicht und bei den niedrigsten Temperaturen die durch Emission entstehenden Polarisationsphänomene studiren, welche vor etwa zwanzig Jahren von De la Provostaye und mir entdeckt wurden und über welche Hr. Magnus eine wichtige Reihe von Untersuchungen bekannt gemacht hat.

Ich werde in einer anderen Mittheilung auf diesen Punkt zurückkommen. Heute will ich nur angeben, auf welche

1) Siehe *Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. XXX, p.* 175 (Ann. Ergänzbd. III, S. 426).

Weise die Anwendung dieser Apparat mir verstattete, die Gesetze der Reflexion der polarisirten dunklen Wärme zu studiren, ohne gröfsere Schwierigkeiten, als ich angetroffen hätte, wenn ich mir wenig divergente und hinreichend intensive Bündel dieser Wärme in einem Zustande vollständiger Polarisation hätte verschaffen können.

Die benutzte Wärmequelle war eine dicke, geschwärzte und bis nahe 300° erhitzte Kupferplatte. Thermometer, deren Behälter in die Platte selbst eingelassen waren, lehrten diese Temperatur kennen und erlaubten ihre Beständigkeit nachzuweisen.

Die ausgesandten Strahlen wurden vollständig absorbirt durch eine Wasserschicht von 2 Mllm., und fast vollständig ausgelöscht durch eine schöne Eisplatte (*lame de glace*) von gleicher Dicke.

Zunächst studirte ich die Reflexion an Spiegelmetall, dabei die Strahlen partiell polarisirend, sowohl in der Einfallsebene als winkelrecht darauf. Ich fand, dafs der Einflufs der Incidenz und der Orientirung der Polarisationsebene von 0° bis 60° fast unbedeutend sind. Das Reflexionsvermögen zeigte unter diesen sehr verschiedenen Umständen immer einen Werth nahe = 0,82.

Beim Glase waren die Erscheinungen ganz anders. In einer schon alten Arbeit haben wir, De la Provostaye und ich, die Reflexion der von einer geschwärzten und etwa auf 180° gebrachten Kupferplatte ausgesandten Wärme an Glas studirt und gefunden, dafs das Reflexionsvermögen des Glases bei Winkeln von 30, 45, 70 und 75 Graden die Werthe 0,10; 0,11; 0,25 und 0,32 annimmt. Bei meinen neueren Untersuchungen, bei welchen ich zunächst mit natürlicher Wärme operirte, fand ich Resultate, die in ihrem allgemeinen Gange mit den vorhergehenden übereinstimmten, die aber alle kleiner waren, wie es seyn mufste, da ich bei einer bedeutend höheren Temperatur operirte. Bei 30° fand ich nur 0,077 Reflexion, und bei 70°, der oberen Gränze der Winkel, bei welchen ich arbeitete, fand ich 0,23 als Maafs des Reflexionsvermögens; diese Zahlen sind viel höher als

die, welche man für die Reflexion der mittleren Sonnenwärme erhält. Als ich indefs versuchte, sie durch die Fresnel'schen Formeln darzustellen, sah ich sogleich, dafs es sehr wohl geschehen könnte, wenn man für die Constante, welche in diese Formeln eingeht, d. h. für den Refractionsindex, einen Werth von ungefähr 1,66 annimmt.

Ohne über die physische Bedeutung dieses Resultats etwas zu muthmafsen, nahm ich darauf das Studium der Reflexion an Glas wieder vor, und zwar mit dunkler Wärme, die in einem bekannten Verhältnifs partiell polarisirt war, und so, wie es einer meiner Steinsalzsäulen lieferte. Unter diesen Umständen sah ich das Phänomen eine Form annehmen, analog der, welche es besitzt, wenn die einfallende Wärme leuchtend ist. Es zeigte sich in dem Reflexionsvermögen ein beträchtlicher Anwuchs, sobald die Strahlen in der Einfallsebene polarisirt waren, dagegen eine bedeutende Verminderung, wenn sie in einer darauf winkelrechten Ebene polarisirt waren. Besonders war die Verminderung bedeutend bei der Incidenz 60°.

Ich konnte weiter gehen. Kannte ich für eine bestimmte Incidenz die Intensität der Reflexion der natürlichen Wärme und die Intensität der Reflexion derselben Wärme, nachdem sie entweder in der Einfalls- oder in der Reflexionsebene in einem bekannten Verhältnifs polarisirt worden, so konnte ich leicht berechnen, wie grofs diese Reflexionen, absolut genommen, geworden wären, wenn die Polarisation vollständig gewesen wäre. Durch dieses Verfahren, welches in vielen anderen Fällen anwendbar ist, habe ich gefunden, dafs bei einer winkelrecht auf der Einfallsebene polarisirten Wärme der Werth der Reflexion bei etwa 60° durch ein der Null nahe liegendes Minimum geht.

Mithin ähneln die Erscheinungen in allen Punkten denen, welche die mittlere Sonnenwärme bei Reflexion an Glas darbietet. Nur mufs man, wenn man versucht, die von der Erfahrung gegebenen Zahlen durch Formeln auszudrücken, durch die Fresnel'schen oder andere ihnen nahe kommende, der Constante dieser Formeln, wie

schon gesagt, einen Werth von ungefähr 1,66 geben. Ueberdiefs mufs man diejenige dieser beiden Formeln, welche für den Fall gilt, dafs die einfallenden Strahlen winkelrecht zur Reflexionsebene polarisirt sind, ersetzen durch die, welche Cauchy dafür substituirt hat, eine Formel, die, durch Einführung einer neuen Constante, der Bedingung genügt, das Minimum für die Incidenz des Polarisationsmaximums nicht strenge Null zu machen.

Was das Steinsalz betrifft, welches sich gegen die von mir benutzte Wärme wie Glas gegen Licht verhält, so macht sich Alles so, wie wenn die Reflexionsphänomene repräsentirt würden durch die Fresnel'schen Formeln mit einem Index von nahe 1,48.

Eine bequeme Art, diese Aussage zu bewahrheiten, besteht darin; das Verhältnifs, in welchem die angewandten Strahlen durch eine recht reine und wenig dicke Steinsalzplatte gehen, bei allen Incidenzen zwischen 0° und 65° zu messen. Die Resultate, welche der Versuch liefert, stimmen mit denen der Rechnung nach der von mir angegebenen Hypothese.

## XII. *Bemerkungen über die »das sogenannte Toricellische Theorem« betreffende Abhandlung des Hrn. J. C. Hansen.*

(Mitgetheilt vom Secretair der ungarischen Naturforscher-Gesellschaft.)

In der am 3. Juni abgehaltenen Fachsitzung der ungarischen Naturforscher-Gesellschaft hat Hr. Prof. J. Sztoczek Folgendes mitgetheilt:

»In Poggendorff's Annalen Band 133, S. 259 versucht Hr. J. C. Hansen den Beweis zu liefern, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers bei constanter Druckhöhe, durch die Formel:

$$v = \sqrt{gh}$$

bestimmt werde.

Habe ich den Ideengang des Hrn. Verfassers richtig aufgefafst, so besteht das Wesen der Deduction obiger Formel im Folgenden. Ist

$M$ die Masse der drückenden Wassersäule,
$g$ die Beschleunigung durch die Schwere,
$m$ die Ausflufsmasse per Secunde,
$v$ die Ausflufsgeschwindigkeit,

so soll, vermöge der Gleichheit der Effecte einer und derselben Ursache, seyn:

$$Mg = mv \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

Anstatt der Massen, die auf beiden Seiten der Gleichung als Factoren vorkommen, können die Gewichte derselben eingeführt werden.

Ist daher

$A$ der Querschnitt der Oeffnung
$h$ die Druckhöhe

und wird das specifische Gewicht des Wassers als Einheit angenommen, so hat man:

$$M = Ah \text{ und } m = Av$$

daher nach (1)

$$v = \sqrt{gh}.$$

Nun aber kann die Formel (1), wenn die darin vorkommenden Gröfsen so interpretirt werden, wie der Hr. Verfasser gethan, gar nicht auf die gestellte Aufgabe bezogen werden. Die Formel (1) giebt nämlich die Endgeschwindigkeit derjenigen Masse $m = Av$, auf welche der constante Druck $Mg = Ahg$, während einer Secunde thätig gedacht wird. Diefs ist aber beim Ausflusse offenbar nicht der Fall; denn *die ganze, eine Secunde entsprechende Ausflufsmasse $m$, ist nicht eine Secunde hindurch dem constanten Drucke ausgesetzt.* Anstatt der Masse $m$ ist diejenige Masse $\mu$ zu nehmen, auf welche der constante Druck eben seine Thätigkeit noch ausübt; wohl bemerkt, dafs diese Thätigkeit nur in einer geringen, aber bestimmten Zeit $\tau$ stattfindet. Ferner ist die Ausflufsgeschwindigkeit $v$ *nicht*

*die Endgeschwindigkeit für die erste Secunde, sondern diejenige Endgeschwindigkeit, welche der Thätigkeitsdauer τ des constanten Druckes entspricht.* Es mufs also die folgende Beziehung:

$$Mg = \mu \cdot \frac{v}{\tau} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

bestehen.

Berücksichtigt man, dafs die Länge jener Wassersäule, welche durch die Thätigkeit des constanten Druckes in der Zeit τ in Bewegung gesetzt wird, d. h. der Weg, welchen der Angriffspunkt des Druckes in derselben Zeit mit gleichförmig beschleunigter Bewegung beschreibt: $\frac{v\tau}{2}$ ist, so hat man

$$\mu = A \cdot \frac{v\tau}{2}.$$

Daher im Sinne der Formel (2)

$$Agh = A \cdot \frac{v\tau}{2} \cdot \frac{v}{\tau}$$

d. h.

$$v^2 = 2gh.$$

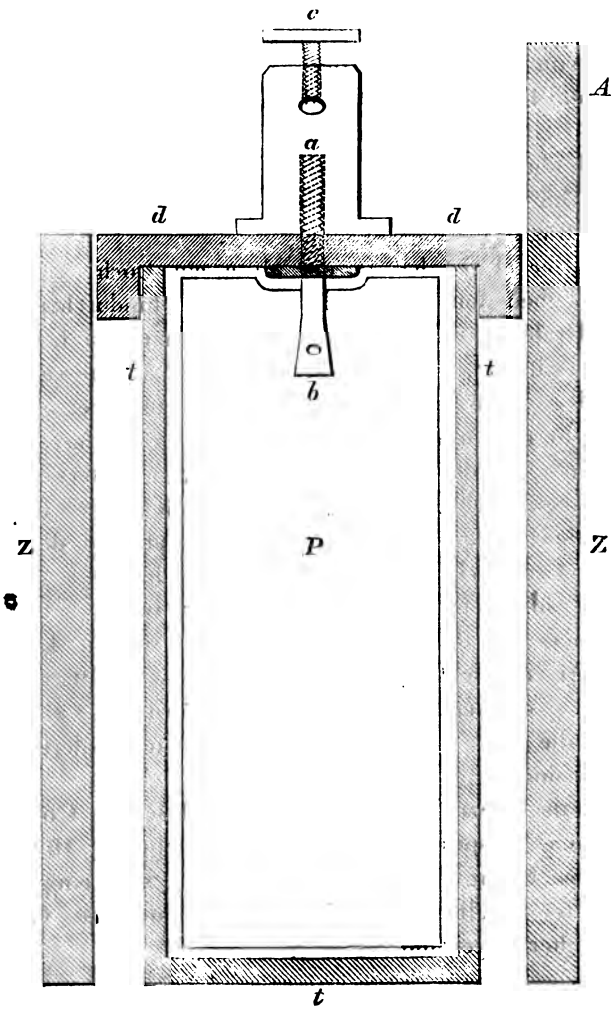
---

## XIII. *Ueber eine verbesserte Construction der Grove'schen Kette; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsberichten der Akad. April 1868.)

Die eigentlich Grove'sche Kette, d. h. diejenige, welche Platin, in Salpetersäure stehend, als negatives Element enthält, hat unstreitig wegen ihrer Sauberkeit und Nettigkeit zu allen Versuchen im Kleinen den Vorzug vor der ähnlichen Combination, in welchem das Metall durch Kohle vertreten ist. So wie sie indefs bisher construirt worden, leidet sie an dem Uebelstand, dafs die Befestigung der Platinplatte an der kupfernen Verbindungsklemme keine recht solide ist. In der Regel geht dabei die Platte, mittelst eines Fortsatzes, durch einen Schlitz im Porzellandeckel des

Thoncylinders zu dem auf dem Deckel stehenden Verbindungsstück, an welchem der Fortsatz festgeklemmt wird. Der immer ziemlich weite Schlitz und die concave Unterseite des Deckels sind ausgegossen mit Schwefel, Schellack oder irgend einem ähnlichen Kitt, theils um der Platte einen festen Halt zu geben, theils um das kupferne Verbindungsstück vor den Dämpfen der Salpetersäure zu schützen. Beide Zwecke werden aber dadurch auf die Dauer nicht



erreicht, da der Kitt sich nach längerer oder kürzerer Zeit vom Deckel ablöst und die sauren Dämpfe durchläfst.

Diese Nachtheile sind nun vermieden bei der Construction, welche vorstehend in natürlicher Gröfse abgebildet ist.

Zunächst ist der Thoncylinder *ttt* verschlossen durch einen übergreifenden Deckel *dd* aus Serpentin, einem Material, welches neben der guten Eigenschaft, sich wie Metall auf der Drehbank bearbeiten zu lassen, noch die besitzt, dafs es von den Dämpfen der Salpetersäure nicht angegriffen wird. Durch die Gestalt dieses Deckels bekommt nicht nur die Platinplatte *P* eine unverrückbare Stellung in dem Thoncylinder *ttt*, sondern auch dieser wiederum eine solche in dem Zinkcylinder *ZZ*, der bei *A* seine Verbindungsklemme trägt.

Der Deckel *dd* hat in der Mitte ein Loch, genau so weit um eben den dicken Platindraht *ab* hindurchzulassen. Dieser Draht ist unten bei *b* breit geschlagen, aufgeschnitten und fest mit der in ihn eingeklemmten Platinplatte vernietet, während er oben mit einem Schraubengewinde versehen ist, welches in das kupferne Verbindungsstück *c* hineinragt. Zugleich geht er durch eine kleine an der Unterseite des Deckels befindliche Schraubenmutter aus dickem Platinblech. Durch gleichzeitiges Anziehen dieser Mutter und des Verbindungsstücks wird ein ganz fester Verschlufs des Loches bewirkt, ohne dafs irgend ein Kitt nöthig wäre.

Um die Oberfläche des Platins zu vergröfsern, hat dasselbe übrigens nicht die Gestalt einer einfachen Platte, sondern ist zusammengesetzt aus zwei C-förmig gekrümmten Platten, die, mit ihren convexen Seiten aneinanderliegend, vernietet sind.

Nur als Ganzes kann die eben beschriebene Construction einen Anspruch auf Neuheit erheben. Mit Ausnahme des festen Verschlusses am Deckel, sind einige Einrichtungen derselben, obwohl in unvollkommner Gestalt, schon früher angewandt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1868. ANNALEN No. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIV.

# I. *Ueber Inductionsströme höherer Ordnung; von Dr. H. Buff.*

1. Inducirte Ströme, welche durch andere inducirte Ströme hervorgerufen werden, sind zuerst von Henry [1]) beobachtet und von ihm »inducirte Ströme zweiter, dritter Ordnung« usw. genannt worden. Später haben über denselben Gegenstand: Riefs [2]), Verdet [3]), Buff [4]), Masson [5]) gearbeitet.

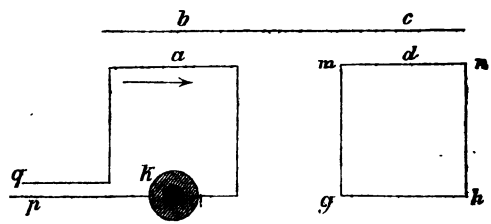
Die ersten Beobachter hatten geglaubt, dafs Inductionsströme höherer Ordnungen wegen der äufserst geringen Dauer ihres Auftretens nur als einfache Impulse würden empfunden werden können, wenn diese auch immerhin als Unterschiede mehrerer Einwirkungen, ungleich an Stärke und Richtung, aufzufassen seyen. Späterhin gelangt man jedoch zu der Erkenntnifs, dafs jede Inductionswelle, gleichgültig von welcher Ordnung, während der Zeit ihres Anschwellens sowohl, wie während derjenigen ihrer Abnahme, in einem benachbarten, geschlossenen Leiter eine inducirte Thätigkeit ausübt und dadurch elektrische Ströme entwickelt, welche in der Richtung zwar einander entgegengesetzt, aber an Quantität gleich sind; so dafs die beiden von einem ursprünglichen oder Haupt-Strome abhängigen Inductionsströme erster Ordnung in einem neben liegenden Leiter vier Inductionsströme zweiter Ordnung und diese wieder in ihrem

1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 1, S. 298.
2) Pogg. Ann. Bd. 49, S. 393.
3) *Ann. chim. phys.* (3) *t.* 24. *p.* 337.
4) Ann. Chem. Pharm. Bd. 86, S. 293.
5) *Ann. chim. phys.* (3) *t.* 52, *p.* 418.

Nebenleiter acht Inductionsströme dritter Ordnung nach einander hervorbringen.

Obgleich nach diesen Erfahrungen die Entstehung von Inductionsströmen höherer Ordnung auf dieselben Ursachen zurückgeführt ist, von welchen diejenigen erster Ordnung abhängig sind, so ist doch der directe Nachweis von Einzelströmen einer höheren Ordnung bisher nur unvollständig gelungen; auch weifs man von theoretischem Gesichtspunkte aus noch nicht mit Sicherheit vorauszusehen, welche von den Inductionsströmen einer höheren Ordnung die gröfsere, welche eine geringere elektromotorische Kraft besitzen. Die folgenden Mittheilungen, vorzugsweise diese beiden Fragen behandelnd, glaube ich daher als einen nützlichen Beitrag zur Kenntnifs der Inductionserscheinungen betrachten zu dürfen.

2. Die Einrichtung meines Apparates stimmt bezüglich seiner Haupttheile mit dem überein, welchen schon Henry gebraucht und ausführlich beschrieben und abgebildet hat [1]). Hier kann daher eine schematische Darstellung desselben genügen. In dieser Figur bedeutet $KZ$ ein galvanisches Paar oder




eine aus mehreren Paaren zusammengesetzte Kette, welche, wenn sie geschlossen ist, einen Strom (den Hauptstrom) durch den Leiter $a$ in der Richtung des Pfeiles sendet. Bei $pq$ ist zum Zwecke aufeinander folgender Stromunterbrechungen das eine Rad eines Analysators [2]) eingeschaltet, dessen anderes Rad mit einer in sich selbst zurücklaufenden Leitung $bc$ so in Verbindung steht, dafs während der Dre-

1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 1, S. 282.
2) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 127, S. 57.

lung des Analysators folgende beiden Fälle eintreten können. Entweder die Schliefsungen des ursprünglichen oder Hauptstroms in der Leitung *a* finden die Nebenleitung *bc* bereits geschlossen, während den Unterbrechungen des Hauptstroms diejenige der Nebenleitung vorhergeht. In diesem Falle können nur die entgegengesetzt gerichteten, von *c* nach *b* laufenden Inductionswellen zu Stande kommen. Oder (bei umgekehrter Drehung des Analysators) den Schliefsungen des Hauptstroms geht die Unterbrechung der Nebenleitung voraus, während die Unterbrechung des ersteren die letztere bereits geschlossen vorfindet. In diesem Falle können nur die gleichgerichteten Inductionswellen zu Stande kommen.

Es ist hierdurch die Möglichkeit gegeben eine Folge gleichartiger und gleichgerichteter Inductionsströme, welche in der Leitung *bc* circuliren, auf eine dauernd geschlossene von *bc* getrennte Leitung *d* einwirken zu lassen. Um den Erfolg dieser Einwirkung zu prüfen, konnte dann zwischen den Enden *g* und *h* der Leitung *d* das Multiplicatorgewinde eines Galvanometers, allein, oder auch in Verbindung mit einem Voltameter, oder auch nur letzteres eingeschaltet, oder irgend sonst eine geeignete Zwischenleitung angebracht werden.

3. Bei den ersten Versuchen bestanden die Leitungen *a*, *b* und *c* aus Bandspiralen, alle von gleichen Dimensionen; jede aus 28 Windungen eines Kupferstreifens von 22$^{mm}$ Breite und 1$^{mm}$ Dicke. Jedes Gewinde umschlofs eine cylindrische Höhlung von 8 Centimeter Weite. Die Enden von *a* empfingen den Strom eines Bunsen'schen Paares, das aus vier Bechern, gewöhnlicher Gröfse, Kohle mit Kohle, Zink mit Zink verbunden, gebildet war.

Die Rollen *b* und *c* waren unter einander mit ihren Enden verknüpft, doch so, dafs zwischen beiden ein Abstand von 1$^{l}$ Meter blieb. Zur Leitung *d* hatte man zwei, die Spirale *c* einschliefsende Spiralen genau derselben Art gewählt. Diese Rolle *d* enthielt also 56 Windungen. Der zwischen ihre Enden eingeschaltete Multiplicatordraht be-

stand aus 432 Windungen eines Kupferdrahts von 2$^{mm}$ Dicke. Die zugehörige astatische Nadel war von ziemlich grofser Empfindlichkeit.

Die Rolle *a* stand neben *b*. Die Rolle *c*, wie bereits bemerkt, zwischen den beiden Rollen *d*, in der Art, dafs in beiden Systemen je die gleichnamigen Windungen sich deckten und im Innern cylindrische Höhlungen liefsen, die nach Befinden leer bleiben oder auch mit Eisen ausgefüllt werden konnten.

Die Rolle *a* mit der ihr zugehörigen galvanischen Kette und den Zuleitungsstreifen befand sich von dem Galvanometer so weit entfernt und in einer solchen Stellung, dafs eine direkte Einwirkung derselben auf die Doppelnadel selbst dann nicht eintrat, wenn sie mit Eisen gefüllt war. Ueberhaupt war durch Vorversuche festgestellt worden, dafs kein anderer Einflufs als der in dem geschlossenen Bogen *d* inducirte Strom, also auch kein Thermostrom störend auf die Nadel einwirkte.

Wenn die Galvanometernadel mit den Windungen des Multiplicators genau parallel stand, erhielt man, weder durch Vorwärts- noch durch Rückwärts-Drehen des Analysators, eine deutlich ausgesprochene Ablenkung, obwohl die Nadel sehr sichtbar erzitterte.

Zeigte die Spitze der Nadel nicht auf Null, übrigens gleichgültig, ob östlich oder westlich abweichend, so bewegte sie sich während der Drehung des Analysators stets im Sinn der schon vorhandenen Ablenkung.

Diese Einwirkung konnte wohl verstärkt, aber nicht der Art nach geändert werden, wenn man die Höhlung der Rollen *a* und *b*, so wie diejenige der Rollen *c* und *d* mit Bündeln Eisenstiften füllte. Diese Beobachtungen sind nur eine Bestätigung der schon bekannten Erfahrung, dafs sowohl der Schliefsungs- wie der Oeffnungs-Inductionsstrom in (mit Bezug auf die Wirksamkeit des Hauptstroms) secundärer Einwirkung auf einen benachbarten geschlossenen Leiter, je zwei, einander entgegengesetzte, in quantitativer Beziehung jedoch gleiche elektrische Ströme hervorruft.

Die Nervenerregung durch secundäre Unterbrechungsinduction war sehr auffallend gröfser als durch secundäre Schliefsungsinduction; sie konnte jedoch in beiden Fällen nur durch die Lippen wahrgenommen werden.

4. Zur bequemeren Uebersicht bezeichne ich die vier secundären Inductionsströme mit No. 1, No. 2, No. 3 und No. 4. Ich verstehe unter den beiden ersten die durch Schliefsungsinduction, unter den beiden letzten die durch Unterbrechungsinduction hervorgerufenen. No. 1 und No. 4 haben also gleiche Richtung mit dem Hauptstrome, No. 2 und No. 3 die entgegengesetzte. Mehrere Autoren haben den Gebrauch eingeführt, den gleichgerichteten Inductionswellen das positive Zeichen, den umgekehrt gerichteten das negative Zeichen vorzusetzen. Ich schliefse mich demselben an, und kehre nach diesen zum Verständnifs des Folgenden nothwendigen Bemerkungen zu meinen Versuchen zurück.

5. In den Schliefsungsbogen der Spirale *d* wurde ein Wasserzersetzungsapparat, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure von 1,14 spec. Gewicht, eingeschlossen, dessen Elektroden aus feinen Platindrähten von 25$^{mm}$ Länge und 0$^{mm}$,1 Dicke, eingeschmolzen in Glasröhren bestanden. Die secundäre Unterbrechungsinduction bewirkte an diesen beiden Drähten Gasentwicklung. Zugleich bewegte sich die Nadel im Sinne der Einwirkung eines Stroms, der durch das Gewinde *d* in der Richtung von *n* nach *m* lief, also entgegengesetzt der Richtung des Hauptstroms, oder auch entgegengesetzt der Richtung des durch *b c* gehenden primären Unterbrechungs-Inductionsstroms.

Der secundär inducirte Strom, von welchem in diesem Falle die Wasserzersetzung abstammt, war folglich von den beiden in der Spirale *d* durch Unterbrechung des Hauptstroms bewirkten Inductionen die erste, der Anschwellung des primären Unterbrechungs-Inductionsstroms entsprechende oder die Stromwelle No. 3. Die folgende, durch das Versiegen des primär (im Gewinde *b*) inducirten Stroms hervorgerufene und diesem gleichgerichtete secundäre Induction hatte offenbar die geringere elektromotorische Kraft, so dafs die hier-

von abhängige Stromwelle, durch die Polarisation der Elektroden aufgehalten, gar nicht oder doch nur unvollständig zu Stande kommen konnte. Eisenstifte in den Höhlungen der Spiralen verstärkten sowohl die Wasserzersetzung wie die Ablenkung der Nadel.

Durch secundäre Schliefsungsinduction liefs sich mittelst des beschriebenen Apparats weder Zersetzung noch eine Ablenkung der Nadel, oder auch nur ein sichtbares Erzittern derselben hervorbringen; selbst dann nicht, als man die inducirenden Kräfte durch Anwendung der Eisenstifte verstärkt hatte. Die beiden secundär inducirten Kräfte No. 1 und No. 2 waren hiernach nicht grofs genug, die Polarisation der Platinelektroden überwinden zu können.

Das elektromotorische Uebergewicht der Inductionswelle No. 3 über die Welle No. 4 lehrt, dafs der primäre durch Unterbrechung erhaltene Inductionsstrom unter den gegebenen Bedingungen rascher anschwoll als wieder versiegte. Die Entwicklungszeit dieser primären positiven Inductionswelle steht in einer unbedingten Abhängigkeit von dem Abfalle des Hauptstroms, in der Art, dafs im Augenblicke des gänzlichen Erlöschens des letzteren, ihr Höhepunkt erreicht, oder wahrscheinlicher schon überschritten seyn mufs. Ihre Versiegungszeit ist unabhängig von jenem Einflusse. So begreift es sich, dafs bei einem Verlaufe des Hauptstroms von sehr geringer Dauer, die inducirte Stromwelle No. 3 durch eine verhältnifsmäfsig grofse elektromotorische Kraft getrieben werden mufs.

Auf die Wasser zersetzende Kraft des Stromes No. 3 hatte dessen Rückwirkung auf die Leitung c jedenfalls keinen bestimmenden Einfluss. Denn als man die Elektroden mit Platinspitzen vertauschte, und dadurch die Stärke der secundär inducirten Ströme auf einen äufserst kleinen Werth zurückführte, blieb das Uebergewicht von No. 3 unverändert.

6. Auf die Schnelligkeit des Versiegens bei Unterbrechung des Hauptstroms hat bekanntlich die inducirende Wirkung desselben auf seine eigene Leitung, der sogenannte Extrastrom, einen sehr begünstigenden Einfluss. Ein diesem

Extrastrome gleichgerichteter Strom wird aber auch in der Nebenleitung inducirt. Während seines Anschwellens wirkt derselbe in secundärer Induction auf die Leitung des Hauptstroms und stört dadurch die Entfaltung des Extrastroms. In gleicher Weise mufs jede Nebenleitung, wenn sie geschlossen ist, einen mehr oder weniger grofsen Theil des Extrastroms aufheben und dadurch die inducirende Kraft des Hauptstroms im Augenblick der Unterbrechung vermindern.

Auf beiden Seiten der Spiralen *a* und *b* des vorher benutzten Apparats (3) wurden je zwei Bandspiralen genau derselben Art und Abmessung so aufgestellt, dafs die Höhlungen aller dieser Gewinde einen einzigen hohlen Cylinder darstellten, der mit einem aus Stiften gebildeten Eisenkern gefüllt wurde. Jede dieser neu hinzugefügten Neben-Spiralen (sie mögen zur Unterscheidung von *b* mit $\beta$ bezeichnet werden) konnte für sich geschlossen werden. Je nachdem nun sämmtliche Nebenspiralen ($\beta$) offen blieben, oder eine oder mehrere derselben geschlossen wurden, erhielt man bei fortwährendem Drehen des Analysators im Sinn der Unterbrechungsinduction folgende Maximalablenkungen der Nadel.

| Anzahl der Spiralen $\alpha$ | Ablenkung der Nadel |
|---|---|
| 0 | 25°,5 |
| 1 | 10 ,0 |
| 2 | 3 ,0 |
| 4 | 0 ,0 |

Durch allmählige Vermehrung der Nebenrollen $\beta$ war also der Abfall des Hauptstroms in dem Grade verzögert und seine inducirende Kraft vermindert worden, dafs schliefslich die secundäre Inductionswelle No. 3 sich in dem Widerstand der Zersetzungszelle verlor.

Die Wasserzersetzung schien sich ungefähr in demselben Verhältnifs, wie die Ablenkung der Nadel zu vermindern, und blieb im letzten Falle ganz aus.

Ein Uebergewicht des Stromes No. 4 über No. 3 konnte

auf diesem Wege nicht erzielt werden. (Man vergleiche übrigens (12).)

Durch secundäre Schliefsungsinduction liefs sich in allen obigen Fällen keine Einwirkung hervorbringen, weder auf das Voltameter noch das Galvanometer,

7. Die Spirale *d*, welche bisher aus 56 Windungen eines breiten Kupferbandes bestanden hatte, wurde jetzt entfernt und durch eine Drahtrolle von 600 Windungen eines Kupferdrahts von $1^{mm}$ Dicke ersetzt. Dieses Gewinde umgab einen Bündel Eisenstifte von 4 Centim. Dicke, und hatte gerade die erforderliche Gröfse, um den inneren Raum von 4 Bandspiralen, die als Rolle *c* dienen sollten, auszufüllen. Auch für die Leitungen *a* und *b* wurden die Bandspiralen beibehalten, je bis zu 56 Windungen verstärkt und mit Eisenfüllung versehen.

Jetzt konnte durch Vorwärts- wie Rückwärts-Drehen des Analysators, d. h. durch eine Reihe secundärer Unterbrechungsinductionen sowohl, wie durch eine Reihe secundärer Schliefsungsinductionen Wasser zersetzt werden, obschon im ersten Falle ungleich mehr Gas geliefert wurde.

Die Stelle, an welcher Wasserstoff auftrat, liefs sich aus dem Mehrbetrag des sich ausscheidenden Gases deutlich bestimmen. Man erkennt dadurch, dafs Wasserstoff in beiden Fällen an entgegengesetzten Stellen erschien.

Aber auch die Galvanometernadel zeigte, dafs der zersetzende Strom in beiden Fällen ungleiche Richtung hatte. Der Ausschlag, bewirkt durch eine einzige Schliefsung des Stroms, betrug 21°; durch eine einzige Unterbrechung 58°. Die Sinusse je der Hälfte dieser Bögen geben das Verhältnifs der ablenkenden Kräfte. Da die Richtung der Ablenkung, im Falle der secundären Unterbrechungsinduction die negative blieb, *so folgt, dafs der secundäre Schliefsungsinductionsstrom, welcher die zersetzende Kraft ausgeübt hatte, die positive, d. h. gleiche Richtung mit dem Hauptstrom haben mufste.*

Er ist also unter den vier secundären Inductionen, welche nach einander in dem Gewinde *d* auftreten können,

No. 1 in der Reihe; d. h. er ist in dem Leiter *d* während des Anschwellens des primären negativen Schliefsungsinductionsstroms, durch diesen inducirt worden.

8. Um die sich ausscheidenden Gasmengen sammeln und sie getrennt messen zu können, wurden beide Elektroden des Voltameters unter getheilte (100 Abtheilungen =20 CC.) Glasröhren gebracht, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt waren. Acht Bunsen'sche Elemente zu zwei Paaren geordnet lieferten den Hauptstrom.

Man erhielt unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur für je 600 Umdrehungen des Analysators, durch secundäre Unterbrechungsinduction:

3,7 Abth. Wasserstoff und 1,7 Abth. Sauerstoff.

Durch secundäre Schliefsinduction:

1,5 Abth. H und 0,7 Abth. O.

In beiden Fällen bleibt die Sauerstoffmenge etwas unter der Hälfte der Wasserstoffmenge, und Aehnliches zeigte sich bei der Wiederholung dieser Versuche. Wenn man indessen in Betracht zieht, dafs der Sauerstoff auflöslicher ist als der Wasserstoff, folglich bei so kleinen Mengen ein merkliches Zurückbleiben des ersteren, im Grunde zu erwarten war, so deutet diese Thatsache nur um so sichrer darauf hin, dafs sich bei beiden Zersetzungsversuchen an der einen Elektrode nur Wasserstoffgas, an der andern nur Sauerstoffgas ausgeschieden hatte.

Die secundär inducirten Kräfte No. 2 und No. 4 waren also bei dieser Anordnung des Apparats nicht hinlänglich grofs, um die Polarisation der Platinelektroden überwältigen zu können. In dem Widerstande der letzteren verloren sich ihre Wirkungen.

Wenn man den Widerstand der Polarisation, welcher bei der durch Schliefsungsinduction bewirkten Zersetzung stattfand, demjenigen gleich setzt, der durch Unterbrechungsinduction eingetreten war; eine Annahme, welche als Annäherungsausdruck jedenfalls zulässig ist, so entsprechen beide Zersetzungsversuche den Gleichungen:

$$q = \frac{Kt - p}{R} \text{ und } q' = \frac{K't' - p}{R},$$

In denselben bedeuten $q$ und $q'$ die Mengen bewegter Elektricität; $K$ und $K'$ die inducirten elektrischen Kräfte, $t$ und $t'$ die Dauer ihrer Wirksamkeit, $p$ die Polarisation und endlich $R$ den in beiden Fällen gleichen Leitungswiderstand. Aus diesen Gleichungen folgt:

$$R(q - q') = Kt - K't'.$$

Da nun $q$ und $q'$ nicht gleich sind, so kann auch nicht $Kt = K't'$ seyn.

D. h. *die durch secundäre Schliefsungsinduction in Circulation gesetzten Elektricitätsmengen waren geringer als die in derselben Leitung durch Unterbrechungsinduction erregten.*

Dieses Resultat, wenn es auch einen Augenblick überraschen könnte, erklärt sich doch leicht, sobald man bedenkt, dafs die Stärke eines Inductionseffectes nicht von der Menge inducirender Elektricität, sondern von der Höhe der Woge, d. h. von der Stromstärke abhängig ist. Diese aber war bei der primären negativen und positiven Inductionswelle verschieden.

9. Es ist weiter oben (6) gezeigt worden, dafs unter dem Einflusse von geschlossenen Nebenleitungen ($\beta$) das Verschwinden des Hauptstroms nach Unterbrechung seiner Leitung sehr verzögert, und in Folge davon die elektromotorische Kraft der primären und sekundären Induction vermindert wird.

Das Einschiefsen des Hauptstroms verzögert sich bekanntlich durch Induction einer elektrischen Gegenkraft in der eigenen Leitung. Eine Kraft von gleicher Richtung, nämlich umgekehrt derjenigen des Hauptstroms, wird auch in der Nebenleitung ($b$) inducirt. Ist diese geschlossen und kommt die entsprechende Stromwelle zu Stande, so mufs diese in secundärer Einwirkung auf die Hauptleitung $a$, während ihres Anschwellens die vorher erwähnte Gegenkraft vermindern, während ihres Versiegens dagegen dieselbe wieder verstärken. Auf die Anschwellungszeit des Hauptstroms scheint daher diese sekundäre Induction des primären negativen Inductionsstroms ohne wesentlichen Einflufs zu seyn.

Dagegen kann dieselbe nicht ohne Rückwirkung auf die Beschaffenheit der primären negativen Inductionswelle bleiben. Denn indem sie anfangs das Eintreten des Hauptstroms (durch Verminderung der extra-elektromotorischen Kraft) beschleunigt, beschleunigt sie zugleich das Anschwellen der eignen Stromwelle, und indem sie später das Erheben des Hauptstroms zu seiner vollen Stärke aufhält, verzögert sie zugleich den Zeitpunkt ihres eignen gänzlichen Verschwindens.

*Die primäre negative Inductionswelle erhebt sich also schneller und verschwindet langsamer, als es ohne ihre secundäre Einwirkung auf die Hauptleitung geschehen würde.*

Die Stromstärke der secundären Inductionswelle No. 1 wird dadurch vermehrt und beziehungsweise die der secundären Inductionswelle No. 2 vermindert.

Mit diesem von dem primären negativen Inductionsstrome abhängigen Einflusse combinirt sich eine tertiäre Induction der beiden secundären Schliefsungsinductionsströme, um, mit Beziehung auf die Gröfse der elektromotorischen Kraft, der Welle No. 1 ein Uebergewicht über die Welle No. 2 zu ertheilen. Denn erstere, deren Richtung die positive ist, wirkt, während sie sich entfaltet, dahin die Anschwellungszeit der primären negativen Inductionswelle (welche das Gewinde c durchströmen mufs) abzukürzen, also deren Stromstärke und inducirende Kraft zu vergröfsern. Letztere dagegen, deren Richtung die negative ist, wirkt, so lange sie selbst anschwillt, verzögernd auf das Erlöschen des primären negativen Inductionsstroms. Beide Einflüsse vereinigen sich also, die elektromotorische Kraft der Stromwelle No. 1 relativ zu derjenigen von No. 2 zu vergröfsern.

10. Dieses Uebergewicht in Folge tertiärer Induction wird abnehmen müssen, wenn man durch Vermehrung des Leitungswiderstandes, die Stärke der im Gewinde *d* circulirenden secundären Inductionsströme vermindert. An die Stelle des Voltameters mit dünnen Platindrähten wurde daher ein anderes mit Platinspitzen in den Schliefsungsbogen der Leitung *d* eingeschaltet. Die Wirkung auf die Galvanometernadel, welche vorher bei einmaliger Unterbrechung

des Hauptstroms einem Ausschlag von 58° entsprochen hatte, ging jetzt bis zu einem Ausschlage von 2° herunter, als Beleg, dafs der Leitungswiderstand des Gewindes *d* sehr bedeutend zugenommen hatte.

Als nun der Analysator im Sinn der Schliefsungsinduction gedreht wurde, bewirkten 6 Umdrehungen, bei Anwendung von 8 Bunsen'schen Elementen zu zwei Paaren geordnet, einen Ausschlag der Nadel von + 56°, bei Anwendung von 4 Elementen zu 1 Paar geordnet, einen Ausschlag von — 14°. D. h. der Strom hatte sich umgekehrt; oder unter Einwirkung der schwächeren inducirenden Kraft, war das Uebergewicht nunmehr auf Seite der Stromwelle No. 2 getreten.

Wenn die Drahtrolle *d* ohne Eisenausfüllung dem Einflusse der secundären Schliefsungsinduction ausgesetzt wurde, war bei Einschaltung der Platinspitzen die Ablenkung der Nadel in allen Fällen, die ich beobachten konnte, negativ, d. h. im Sinne der Stromwelle No. 2. Waren dagegen dünne Platindrähte als Elektroden eingeschaltet, und zeigte sich an diesen Gasentwicklung, so erhielt man durch starke inducirende Ströme einen positiven, durch schwache Ströme einen negativen Ausschlag der Nadel.

11. Sehr bemerkenswerth gestaltete sich das Verhalten des Eisenkerns, wenn man durch Einschaltung der Platinspitzen, also durch Einführung eines grofsen Leitungswiderstandes in den Schliefsungsbogen der Leitung *d*, die Rückwirkung dieser letzteren auf das Gewinde *c* aufgehoben oder doch sehr vermindert hatte.

In den folgenden Versuchsreihen wurde das Hauptgewinde *a* bald aus einer, bald aus zwei Bandspiralen gebildet. Bei dem äufserst geringen Leitungswiderstande dieser Spiralen hatten diese Aenderungen einen kaum bemerkbaren Einflufs auf die Stärke des Hauptstroms, so dafs die unter *a* aufgeführten Zahlen fast genau die inducirende Kraft des Hauptstroms angeben.

Das Gewinde *b* war dauernd aus 2 Bandspiralen gebildet. In dem Gewinde *c* konnten 1 bis 4 dieser Spiralen,

einzeln oder untereinander verbunden angewendet werden. Wie viele bei den einzelnen Versuchen benutzt wurden, ersieht man durch die unter $c$ aufgezeichneten Zahlen.

Die inducirende Kraft des Gewindes $c$ auf $d$ verhält sich unmittelbar wie die Stärke des Hauptstroms und wie die Anzahl Bandspiralen aus welchen $c$ zusammengesetzt ist, dann umgekehrt wie der Leitungswiderstand der zusammenhängenden Leitungen $b$ und $c$. Die jedesmalige relative Gröfse dieser Kraft ist in den folgenden Reihen mit $\zeta$ bezeichnet werden. Endlich bedeutet $\alpha$ den durch 6 Umdrehungen des Analysators bewirkten Ausschlag der Nadel.

Zur Hervorbringung des Hauptstroms dienten vier Bunsen'sche Elemente zu einem Paar geordnet.

Wirkung der secundären Induction, wenn die *Drahtrolle d ohne Eisenausfüllung in die durch die Spiralen c gebildete Höhlung geschoben war.*

| $a$ | $c$ | $\zeta$ | $\alpha^0$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0,33 | 0 |
| 1 | 2 | 0,50 | — 4 |
| 1 | 3 | 0,60 | — 7 |
| 1 | 4 | 0,66 | — 15 |
| 2 | 2 | 1,00 | — 14 |
| 2 | 3 | 1,20 | — 20,5 |
| 2 | 4 | 1,33 | — 25,5 |

Die Wirkung vermehrte sich mit der Gröfse der secundär inducirenden Kraft. Die Ausschläge der Nadel deuteten auf die Stromwelle No. 2.

Wirkung der sekundären Induction, wenn die *Drahtrolle aufserhalb der Spirale stand, so dafs ein aufgeschlitzter Eisencylinder von hinreichender Länge durch die Höhlungen beider Gewinde reichte.*

In diesem Falle konnte in bemerkbarer Gröfse nur die inducirende Wirkung des Eisenkerns auf die Rolle $d$ zu Stande kommen.

| $a$ | $c$ | $\zeta$ | $\alpha^0$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0,33 | — 1,5 |
| 1 | 2 | 0,55 | — 14,5 |
| 1 | 3 | 0,60 | — 16,5 |
| 1 | 4 | 0,66 | — 20,5 |
| 2 | 4 | 1,33 | — 38,5 |

Auch in diesem Falle waren die Ausschläge zunehmend mit der Stärke der secundär inducirenden Kraft und bezüglich ihrer Richtung abhängig von der Stromwelle No. 2.

Wirkung der secundären Induction, wenn die *Drahtrolle mit demselben Eisencylinder wie vorher die Höhlung der Bandspiralen d ausfüllte.*

| $\alpha$ | $\varepsilon$ | $\zeta$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|
| 2 | 4 | 1,33 | — 28 |
| 2 | 3 | 1,20 | — 9 |
| 2 | 2 | 1,00 | + 4 |
| 2 | 1 | 0,66 | + 20 |
| 1 | 1 | 0,33 | + 27 |
| 1 | 2 | 0,50 | + 33 |
| 1 | 3 | 0,60 | + 24 |
| 1 | 4 | 0,66 | + 9 |

Während die inducirende Kraft der Spirale $\varepsilon$ allein, und ebenso die des Eisenkerns allein im Falle der Schliefsungsinduction nur negative Ausschläge der Nadel bewirkte, gingen aus der gemeinschaftlichen Wirksamkeit beider inducirender Kräfte positive Ausschläge hervor, die von einem gewissen Maximum aus, welches bei der geringsten inducirenden Kraft eintrat, sich bei zunehmender Stärke der Induction verminderten.

Die Gasentwicklung an den Platinspitzen hielt keineswegs gleichen Schritt mit diesen Wirkungen auf die Nadel, sie schien vielmehr gerade dann am stärksten zu seyn, wenn die Nadel der Ruhelage nahe war, oder wenn sie nach der negativen Seite auswich.

Es ist augenscheinlich, dafs die Ablenkungen nur Unterschiede anzeigten, und dafs die beiden Inductionswellen No. 1 und No. 2 das Wasser zersetzt hatten.

Die Ursache des in der dritten Versuchsreihe dargestellten eigenthümlichen Verhaltens vermuthe ich in dem Umstande, dafs die Inductionswirkungen, einerseits des primären Inductionsstroms, andrerseits des von demselben abhängigen Magnetismus, auf die Drahtrolle *d* der Zeit nach nicht genau

zusammenfallen, dafs vielmehr für den Fall magnetisirender Ströme von geringer Stärke, die Magnetoinduction sehr merklich gegen die Galvanoinduction zurückbleibt.

12. Von den Bandspiralen, welche bei den früheren Versuchen dienten, wurden nur die vier ersten in der bisherigen Stellung beibehalten; die beiden mittelsten ($a$), wie bisher bestimmt zur Leitung des Hauptstroms: während die beiden äufseren, von jenen isolirt, für sich geschlossen ($\beta$) oder auch ganz offen gelassen wurden.

Die cylindrische Höhlung dieser vier Bandspiralen wurde mit einer Rolle ($b$) von 600 Windungen eines $2^{mm}$ dicken Kupferdrahts und mit Eisenstiften ausgefüllt; die Enden der Rolle $b$ aber verband man mit den Enden des inneren, ebenfalls $2^{mm}$ dicken Drahts $c$ einer kleinen Inductionsmaschine, deren äufserer, viel dünnerer Draht in seinem Schliefsungsbogen ein Voltameter mit Platinspitzen, so wie das Gewinde eines Galvanometers mit sehr langem Draht und einfacher Nadel aufnahm.

Als zur Erzeugung des Hauptstroms vier Elemente, zu einem Paar geordnet, angewendet wurden, erhielt man, bei zweimaligem Umdrehen des Analysators, durch Schliefsungsinduction $10^0$, durch Unterbrechungsinduction $64^0,3$ Ablenkung der Nadel; beide Ablenkungen im negativen Sinne, also hervorgerufen durch die secundären Inductionswellen No. 2 und No. 3.

Während der Drehung des Analysators im Sinne der Unterbrechung zeigte sich an beiden Platinspitzen des Voltameters ein lebhaftes Funkensprühen. Dasselbe hörte sogleich auf, als die beiden Nebenspiralen ($\beta$) geschlossen wurden. Doch dauerte die Wasserzersetzung fort, die Nadel bewegte sich aber nach der positiven Seite, ein Uebergewicht des secundären Inductionsstroms No. 4 andeutend.

Die Wirkung auf die Nadel, unter den verschiedenen hier in Betracht kommenden Verhältnissen, sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt. Zwei Umdrehungen des Analysators.

| | Ablenkung der Nadel | |
|---|---|---|
| | $\beta$ offen | $\beta$ geschlossen |
| Unterbrechungsinduction | — 64°,3 | + 15°,0 |
| Schliefsungsinduction | — 10°,0 | — 7°,0 |

Die Nebenleitungen ($\beta$) verzögern, wie schon früher (6) gezeigt wurde, den Abfall des Hauptstroms, weil sie das Zustandekommen der Extraströme ganz oder doch theilweise verhindern. In demselben Verhältnisse sinkt die Stromstärke des primären Unterbrechungs-Inductionsstroms, und mit ihr die elektromotorische Kraft des secundären Inductionsstroms No. 3. Die secundäre Inductionswelle No. 4, wesentlich nur von dem Versiegen des primär inducirten positiven Stromes abhängig, ist jenem störenden Einflusse nicht unterworfen, indem während ihres Auftretens der Hauptstrom bereits erloschen und die Hauptleitung offen ist. So konnte dieselbe schliefslich das Uebergewicht gewinnen.

Auch die Schliefsungsinduction bewirkte ziemlich starke Wasserzersetzung, bei Anwendung von 8 Elementen zu 2 Paaren geordnet, sogar Funkensprühen an den Platinspitzen, obgleich die Ablenkung der Nadel nicht darauf hinwies. Unter dem Einflusse der Nebenschliefsungen verminderte sich die Stärke der chemischen Action, doch ohne dafs der Strom seine Richtung umkehrte.

13. Das Voltameter mit Platinspitzen wurde jetzt aus dem Hauptschliefsungsbogen des Gewindes $d$, welcher den langen Multiplicatordraht enthielt, herausgenommen und an demselben Gewinde als Nebenschliefsung angebracht, so dafs die secundär-inducirten Ströme bei hinlänglicherHöhe ihrer elektromotorischen Kräfte sich auf beide Verzweigungen vertheilen mufsten.

So lange die Nebenleitung ($\beta$) offen blieb, erhielt man nunmehr durch secundäre Unterbrechungsinduction eine positive, also von dem Inductionsstrom No. 4 abhängige Ablenkung. Die secundäre Schliefsungsinduction führte ebenfalls zu einer positiven, die Wirkung der Stromwelle No. 1 anzeigenden Ablenkung der Multiplicatornadel.

Nachdem die Nebenleitung geschlossen worden war, nahm die Abweichung der Nadel durch secundäre Unterbrechungsinduction wieder die negative Richtung, während dieselbe unter dem Einflusse der secundären Schliefsungsinduction positiv blieb. Wasser wurde in allen Fällen zersetzt.

Beobachtete Ausschläge der Nadel, bewirkt durch zwei Umdrehungen des Analysators.

| | Die Nebenleitung ($\beta$) war offen; | war geschlossen. |
|---|---|---|
| Unterbrechungsinduction | + 40 | — 18° |
| Schliefsungsinduction | + 29 | + 16. |

Die secundären Inductionswellen No. 3 und No. 2, da sie bei offener Nebenleitung in überwiegender Menge den Weg durch die Zersetzungszelle genommen hatten, waren, wie sich diefs unter ähnlichen Verhältnissen auch früher gezeigt hatte, mit der gröfseren elektromotorischen Kraft behaftet. Die Nebenschliefsungen, innerhalb gewisser Gränzen, wirkten dahin diese Verschiedenheit auszugleichen.

14. Die Drahtenden des Gewindes $d$ wurden schliefslich zu den Kugeln eines Funkenmikrometers geleitet, und der bisher angewendete Schliefsungsbogen entfernt. Mittelst 8 Bunsen'scher Elemente, zu zwei Paaren geordnet, konnte jetzt sowohl durch Unterbrechungs- wie Schliefsungsinduction ein Funkenstrom durch die Luft erhalten werden; im ersten Fall bis zu mehr als $1^{mm}$ Abstand der Kugeln. Der secundäre Unterbrechungsfunke konnte schon durch ein einziges galvanisches Element erhalten werden.

Wenn man die Drahtenden mit dickeren Handhaben versah, und diese mit den Händen faſste, so zeigten sich die physiologischen Wirkungen bei Anwendung eines Kohlenzinkpaares, äufserst stark durch eine Reihe von Unterbrechungen, heftig, doch in ihrer Aufeinanderfolge erträglicher durch eine Reihe von Schliefsungen.

15. Es ergiebt sich aus den hier mitgetheilten Erfahrungen, dafs unter den vier Inductionsströmen zweiter Ordnung, welche durch das Entstehen und Verschwinden eines galva-

nischen Stroms hervorgebracht werden können, allgemein gesprochen, keiner bezüglich der Gröfse seiner elektromotorischen Kraft in der Art vorwiegt, dafs er gleichsam den Charakter der secundären Induction kennzeichnet; dafs man also nicht mehr als allgemein geltende Regel hinstellen darf: Die Induction zweiter Ordnung in ihrer Gesammtwirkung präge sich aus als eine Stromwelle, deren Richtung derjenigen des Hauptstroms entgegengesetzt sey; wenn auch allerdings in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle, nach dieser Richtung die gröfste, secundär inducirte elektromotorische Kraft sich entfaltet. Die Gründe, warum dies der Fall ist, lassen sich indefs voraussehen, gleich wie es möglich ist, Bedingungen einzuführen, unter welchen dieses Uebergewicht vermindert und selbst ganz aufgehoben werden kann.

Die vier secundären Inductionsströme paarweise genommen, d. h. die beiden Unterbrechungsströme für sich und die beiden Schliefsungsströme für sich, führen allerdings je gleiche Elektricitätsmengen. Dafs aber auch das eine dieser Paare ebenso viel Elektricität als das andere im Bewegungszustande enthalte, ist keineswegs nothwendig und vielleicht nie der Fall. In der ganzen Reihe meiner Versuche ergab sich bezüglich der secundär inducirten Elektricitätsmengen, so weit eine Messung derselben stattfinden konnte, überall ein oft sehr bedeutendes Uebergewicht der Unterbrechungsinduction über die Schliefsungsinduction.

## II. *Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze; von C. Rammelsberg.*

(Schluſs von S. 407.)

### Salze von Magnesium.

I. Normale überjodsaure Magnesia.

Löst man kohlensaure Magnesia in etwas überschüssiger Ueberjodsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten zuerst basische Salze aus, und zuletzt krystallisirt das normale Salz, dessen Zusammensetzung durch folgende Versuche festgestellt wurde:

1,67 = 1,339 Ag J = J 0,72363 und
0,267 $Mg^2 P^2 O^7$ = Mg 0,05773.

$Mg J^2 O^8 + 10$ aq

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| Mg = | 24 = | 4,10 | 3,46 |
| 2 J = | 254 | 43,35 | 43,33 |
| 8 O = | 128 | 21,84 | |
| 10 aq = | 180 | 30,71 | |
| | 586 | 100. | |

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die Auflösung reagirt sauer.

II. Halb-überjodsaure Magnesia.

Dieses Salz krystallisirt in dem zuvor angegebenen Falle vor dem normalen Salz. Es entsteht ferner, wenn man die Auflösungen von einem Magnesiasalz und von einfach überjodsaurem Natron vermischt und abdampft; es scheidet sich aus der sauren Flüssigkeit neben $NaJO^4$ ab, welches durch Wasser von ihm getrennt werden kann. Endlich bildet es sich durch Auflösen des folgenden Salzes in Ueberjodsäure und Verdunsten der Auflösung.

Die Krystalle sind sehr kleine rhombische Prismen von 116°, durch Ausdehnung einer Fläche tafelartig, mit gerader

Abstumpfung der scharfen Kanten und einer auf die stumpfen aufgesetzten schiefen Endfläche, welche mit den Prismenflächen einen Winkel von etwa 94° bildet.

1) 0,96 in Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure aufgelöst, gaben mit $AgNO^3$ einen braunschwarzen Niederschlag, der getrocknet = 2,004, geglüht = 1,75 war. Unter der Annahme von $Ag^5 JO^6$ ergiebt er einen Jodgehalt = 0,33356 resp. 0,3332. Aus dem vom Silber befreiten Filtrat resultirten 0,315 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,0681.
2) 1,939 verloren über Schwefelsäure nichts, bis 200° 0,71 Wasser, und gaben 1,254 AgJ = J 0,6777 und 0,62 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,134. (Diese Probe rührte von der Darstellung mittelst $NaJO^4$ her; sie gab aber nur 0,02 NaCl, 0,4 Proc. Na entsprechend.)
3) 1,27 = 0,366 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,079.
4) 1,118 = 2,395 $Ag^6JO^6$ = J 0,39864 und 0,333 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,073.

$$Mg^2J^2O^9 + 15\ aq.$$

| | | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1. | 2. | 3. | 4. |
| 2 Mg = | 48 = | 6,70 | 7,09 | 6,91 | 6,17 | 6,54 |
| 2 J | 254 | 35,48 | 34,74 | 34,95 | | 35,66 |
| 9 O | 144 | 20,11 | | | | |
| 15 aq | 270 | 37,71 | | 36,62 | | |
| | 716 | 100. | | | | |

Langlois beschreibt das Salz aus der Säure und kohlensaurer Magnesia als einen krystallinischen Niederschlag, der aber nur 12 Mol. Wasser enthält. Bei 100° getrocknet, verliert es nach ihm 9 aq, so dafs der Rest

$$Mg^2J^2O^9 + 3\ aq$$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 2 Mg = | 48 = | 9,6 | 9,98 |
| 2 J | 254 | 50,8 | 50,25 |
| 9 O | 144 | 28,8 | |
| 3 aq | 54 | 10,8 | |
| | 500 | 100. | |

Beim Glühen hinterläfst es nach ihm reine Magnesia.

III. Viertel-überjodsaure Magnesia.

Man erhält dieses basischere Salz, wenn man kohlensaure Magnesia mit einer solchen Menge von Ueberjodsäure und Wasser digerirt, dafs letztere nur in geringem Ueberschufs vorhanden ist; das Salz scheidet sich hierbei als ein krystallinisches Pulver aus. Wenn die Auflösung von Bittersalz und einfach überjodsaurem Natron durch Verdampfen einen Theil des letzteren neben halbüberjodsaurer Magnesia geliefert hat, und man neutralisirt die saure Mutterlauge fast mit kohlensaurem Natron, so entsteht eine Fällung desselben Salzes.

Das Salz verliert schon über Schwefelsäure einen Theil Wasser. Auch an der Luft scheint es zu verwittern und daher rührt wohl der verschiedene Wassergehalt einzelner Proben.

*A.* Salz mit 6 Mol. Wasser.

Aus einer Auflösung von überjodsaurer Magnesia war bei freiwilligem Verdunsten ein Gemenge dieses und des vorigen Salzes auskrystallisirt, aus welchem durch Kochen mit Wasser das Salz $Mg^2 J^2 O^9$ aufgelöst wurde. Der lufttrockne pulverige Rückstand diente zur Analyse.

0,904 = 0,692 AgJ = J 0,374 und 0,622 $Mg^2 P^2 O^7$ = Mg 0,13449.

$Mg^4 J^2 O^{11} + 6$ aq

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 4 Mg | = 96 | = 15,14 | 14,87 |
| 2 J | 254 | 40,03 | 41,37 |
| 11 O | 176 | 27,79 | |
| 6 aq | 108 | 17,04 | |
| | 634 | 100. | |

*B.* Salz mit 9 Mol. Wasser.

1[a]) 1,472 verloren über Schwefelsäure 0,095, bei 200° 0,214 und bei 250° 0,255.

1[b]) 1,755 gaben in schwach saurer Lösung 3,852 $Ag^5 JO^6$, welche durch Glühen zu 3,397 $Ag^4$, AgJ wurden, was

0,6346 resp. 0,6468 Jod entspricht. Ferner 1,129 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,2441.

2a) 1,48 verloren über Schwefelsäure 0,15, bei 200° zuletzt 0,28.

2b) 1,342 = 0,95 Ag J = J 0,5134 und 0,782 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,16906.

Beide Proben waren aus der Säure und kohlensaurer Magnesia dargestellt.

3) 2,692 verloren bei 200° 0,615 Wasser. Mit Schwefelsäure erhitzt, gaben sie 1,822 Mg $SO^4$, welche frei von Na waren, insofern sie 1,705 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,36865 gaben.

4) 2,19 = 1,488 Ag J = J 0,80415 und 1,349 $Mg^2P^2O$ = Mg 0,29167.

Diese beiden Analysen beziehen sich auf ein Salz aus überjodsaurem Natron und Bittersalz. Es bildete nach dem Trocknen harte Stücke ohne Spur von krystallinischer Struktur.

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| Magnesium | 13,91 | 12,60 | 13,70 | 13,32 |
| Jod | 36,85 | 38,26 | | 36,72 |
| Wasser | 17,32 | 18,92 | 22,84 | |

Offenbar ist es

$Mg^4J^2O^{11} + 9aq$

| | | |
|---|---|---|
| 4 Mg = | 96 = | 13,95 |
| 2 J | 254 | 36,92 |
| 11 O | 176 | 25,58 |
| 9 aq | 162 | 23,55 |
| | 688 | 100. |

Hinsichtlich des Wassergehalts verhält sich das krystallinische Salz (An. 1 und 2) anders als das amorphe. Jenes verlor über Schwefelsäure 6,45 Proc., d. h. nahe 2 Mol. Wasser (berechnet 6,54 Proc.), wenn es, wie wahrscheinlich, etwas hygroskopisches Wasser enthielt, und bei 200° höchstens 7 Mol. (berechnet 18,3 Proc.). Das amorphe Salz gab aber im letzten Fall den ganzen Wassergehalt.

Als dieses Salz im Tiegel geglüht wurde, hinterliefs es

25,68 Proc. eines schwach gesinterten weifsen Rückstandes, welcher nach der Behandlung mit Wasser 21,54 Mg O = Mg 12,92 hinterliefs, während die stark alkalische Flüssigkeit mit Silbersalzen einen Niederschlag von Ag J und $Ag^2$ O gab. Der Rechnung nach mufste sie 2,82 Mg $J^2$ und 1,32 Proc. Mg O enthalten.

Andererseits wurde eine Probe in einer kleinen Retorte erhitzt, wobei sie Wasser, Sauerstoff, viel Jod und einen (durch etwas Jod braungefärbten) Rückstand = 26,1 Proc. gab. Aus dem wäfsrigen Auszug desselben wurden 1,59 Jod und 0,39 Mg erhalten, während das Unlösliche = 22,62 Mg O = 13,57 Mg war. Hiernach bestand der Glührückstand aus 1,74 Mg $J^2$ und 23,02 Mg O, im Ganzen = 13,96 Proc. Mg.

### Ueberjodsaures Magnesia-Kali.

Setzt man zur Auflösung des krystallisirten Salzes $K^4 J^2 O^9 + 9$ aq eine Auflösung von Bittersalz, so entsteht sogleich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, während die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt.

*A.* Niederschlag aus 2 Mol. Kalisalz und 1 Mol. Bittersalz. Das lufttrockne Salz verliert im Exsiccator nichts.

*a*) 1,383 verloren bei 200° 0,311 und gaben 0,288 $Mg^2 P^2 O^7$ = Mg 0,06227.

*b*) 1,65 lieferten 0,335 $Mg^2 P^2 O^7$ = Mg 0,07243.

*c*) 1,295 verloren beim Erhitzen 0,315, schmolzen, gaben Sauerstoff und ein wenig Jod und wogen nun 0,767. Die wässerige Auflösung lieferte 0,91 Ag J J 0,4918, sodann 0,269 $Mg^2 P^2 O^7$ = Mg 0,05816 und 0,31 K Cl = K 0,1623.

*d*) 1,303 verloren bei 200° 0,256. Sie wurden mit Silberauflösung gefällt. Der geglühte Niederschlag hinterliefs bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure 0,995 Ag J = J 0,5377. Ferner wurden 0,272 $Mg^2 P^2 O^7$ = Mg 0,0588 erhalten.

*e*) 1,602 gaben beim Erhitzen mit $H^2 S O^4$ 0,767 Sulfate,

aus deren Auflösung 0,337 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,072865 und 0,315 KCl = K 0,1649.

*f*) Zwei volumetrische Jodbestimmungen gaben 40 bis 40,5 Proc.

| | *a.* | *b.* | *c.* | *d.* | *e.* | *f.* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg | 4,50 | 4,39 | 4,57 | 4,51 | 4,55 | |
| K | | | 12,53 | | 10,30 | |
| J | | | | 41,27 | | 40 bis 40,5 |
| aq bei 200° | 22,49 | | | 19,65 | | |

Erhitzt man dieses Salz bei Luftausschlufs, so giebt es Wasser (21,95 Proc.), schmilzt dann, entwickelt Sauerstoff und etwas Jod und läfst einen gelblich weifsen Rückstand (63,5 Proc.), der an Wasser eine neutrale Auflösung von KJ abgiebt, während eine MgO bleibt, die nicht frei von einem Oxyjodür ist. Nach diesem Versuche enthält das Salz 11,93 Proc. K.

*B.* Niederschlag aus unbestimmten Mengen beider Salze. Nach längerem Stehen scheidet sich unter ihm krystallisirtes normales überjodsaures Kali ab, von dem das pulverige Salz durch Schlämmen und Waschen mit (kaltem) Wasser getrennt wurde.

2,13 = 0,56 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,121; 0,355 KCl = K 0,1858 und 1,672 AgJ = J 0,9036 oder

| | |
|---|---|
| Mg | 5,69 |
| K | 8,72 |
| J | 42,42 |
| Verl. bei 200° | 21,34 |

*C.* In eine erhitzte Auflösung von vielem $K^4J^2O^9$ wurde wenig $MgSO^4$ gebracht, das Ganze gekocht und der Niederschlag heifs ausgewaschen.

1,618 des lufttrocknen Salzes = 0,587 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,1269; 0,21 KCl = K 0,11; 1,171 AgJ = J 0,63284, oder in 100:

| | |
|---|---|
| Mg | 7,84 |
| K | 6,80 |
| J | 39,11. |

Das Filtrat war in diesem Fall nicht sauer, es enthielt kein Mg, und setzte beim Verdunsten zuerst $KJO^4$, dann $K^2SO^4$ neben überschüssigem $K^4J^2O^9$ in Krystallen ab.

*D.* Tropft man in eine verdünnte Auflösung von Bittersalz eine gleichfalls verdünnte Lösung des Kalisalzes, so löst sich der Niederschlag anfangs wieder auf, während die Flüssigkeit sauer und röthlich wird, später ist der Niederschlag bleibend. Zwei Proben, zu verschiedenen Zeiten dargestellt, gaben:

| | *a* | *b.* |
|---|---|---|
| | Lufttrocken | Im Wasserbade getrocknet |
| Mg | 7,07 | 8,88 |
| K | 2,33 | 3,67 |

Aus dem Filtrat dieser Niederschläge scheidet sich halb überjodsaure Magnesia, $Mg^2 J^2 O^9 + 15$ aq, fein krystallinisch aus.

Alle diese Niederschläge, welche um so ärmer an K sind, je verdünnter die Flüssigkeiten, können am besten als bestehend aus den Salzen $KJO^4$ und $Mg^4 J^2 O^{11}$ (Viertel-Perjodat) betrachtet werden, und zwar

*A.*

$Mg^4 J^2 O^{11} + 6KJO^4 + 24$ aq

| | | |
|---|---|---|
| 4 Mg | = 96 | = 4,10 |
| 6 K | 234 | 10,01 |
| 8 J | 1016 | 43,46 |
| 35 O | 560 | 23,96 |
| 25 aq | 432 | 18,47 |
| | 2338 | 100. |

*B.*

$Mg^4 J^2 O^{11} + 4KJO^4 + 20$ aq

| | | |
|---|---|---|
| 4 Mg | = 96 | = 5,32 |
| 4 K | 156 | 8,64 |
| 6 J | 762 | 42,19 |
| 27 O | 432 | 23,92 |
| 20 aq | 360 | 19,93 |
| | 1806 | 100. |

*C.*

$Mg^4 J^2 O^{11} + 2KJO^4 + 16$ aq

| | | |
|---|---|---|
| 4 Mg | = 96 | = 7,54 |
| 2 K | 78 | 6,42 |
| 4 J | 508 | 39,09 |
| 19 O | 304 | 24,65 |
| 16 aq | 288 | 22,60 |
| | 1274 | 100. |

Man mufs zugeben, dafs *A* mit den Analysen nicht sonderlich übereinstimmt. Ueberdiefs ist es wenig wahrschein-

lich, dafs zwei Salze so verschiedenen Sättigungsgrades wirklich mit einander verbunden seyen, und man möchte in diesen Niederschlägen lediglich Gemenge sehen, die um so reicher an dem schwerlöslichen Kalisalze sind, je concentrirter die Flüssigkeiten bei ihrer Fällung, und je weniger sie ausgewaschen wurden.

Die Zersetzung der beiden Salze sollte in der Art erfolgen:

$$K^4J^2O^9 + 2MgSO^4 = Mg^2J^2O^9,\ 2K^2SO^4.$$

Man sollte also halb überjodsaure Magnesia und ein neutrales Filtrat erwarten. Allein wir haben gesehen, dafs letzteres sauer ist, (falls nicht ein Ueberschufs von $K^4J^2O^9$ genommen wird) und diese Erscheinung kann einen doppelten Grund haben. Halb überjodsaures Kali hat bekanntlich grofse Neigung, sich in das schwerlösliche normale Salz zu verwandeln. Es ist also denkbar, und wird durch die weiterhin anzuführenden Versuche in der That bewiesen, dafs die entstandene halb-überjodsaure Magnesia durch einen Ueberschufs von halb überjodsaurem Kali unter Bildung von viertel-überjodsaurer Magnesia zersetzt werde,

$$2Mg^2J^2O^9 + K^4J^2O^9 = Mg^4J^2O^{11},\ 4KJO^4.$$

Die saure Reaktion würde dann allein auf Rechnung des normalen Kalisalzes kommen. Allein, wenn man zu überschüssigem $MgSO^4$ nur sehr wenig $K^4J^2O^9$ fügt, so wird die Flüssigkeit sofort sauer, so dafs der zuerst entstandene Niederschlag sich sogar darin auflöst. Hier mufs also $Mg^2J^2O^9$ durch den Ueberschufs von $MgSO^4$ in ein basisches Salz verwandelt werden, wodurch Schwefelsäure frei wird,

$$Mg^2J^2O^9 + 2MgSO^4 + 2H^2O = Mg^4J^2O^{11},\ 2H^2SO^4$$

und diese freie Säure wird einen entsprechenden weiteren Zusatz von $K^4J^2O^9$ in normales Salz verwandeln,

$$K^4J^2O^9 + H^2SO^4 = 2KJO^4,\ K^2SO^4,\ H^2O.$$

Das Endresultat wird also immer seyn, dafs die Fällungen aus $Mg^4J^2O^{11}$ und $KJO^4$ bestehen, wobei höchst wahrscheinlich auch eine gewisse Menge $Mg^2J^2O^9$ sich erhalten kann.

Da diese Fällungen in einer sauren Flüssigkeit vor sich gehen, so mufs man wohl die Idee verwerfen, dafs sie Doppelsalze von $Mg^2J^2O^9$ und $K^4J^2O^9$ seyen (an Gemenge wäre in diesem Fall nicht zu denken), obgleich die Analysen von *A* weit besser mit

$$\left.\begin{matrix}4Mg^2J^2O^9\\3K^4J^2O^9\end{matrix}\right\} + 48\ aq$$

stimmen (4,46 Mg, 10,86 K, 41,25 J, 30,38 aq) und die Formel *B* ebenso gut

$$\left.\begin{matrix}2Mg^2J^2O^9\\K^4J^2O^9\end{matrix}\right\} + 20\ aq$$

geschrieben werden kann, während das Salz *C* zu viel MgO enthält, um diese Annahme zu gestatten. Ueberdiefs scheint mir ihr Verhalten in der Hitze gegen diese Annahme zu sprechen. Sie liefern, wie wir sahen, einen Rückstand, welcher durch Wasser in MgO und eine *neutrale* Auflösung von KJ geschieden wird. Da nun die Perjodate von Mg im Ganzen nur MgO hinterlassen, $K^4J^2O^9$ aber $K^4J^2O = 2KJ, K^2O$ giebt, welches mit Wasser eine stark alkalische Lösung von 2KJ und 2HKO liefert, so mufs man in den Niederschlägen $KJO^4$ annehmen, welches lediglich KJ hinterläfst.

Ich habe später das Salz *A* mit heifsem Wasser anhaltend ausgewaschen und dadurch eine ansehnliche Menge $KJO^4$ ausgezogen. Der lufttrockne pulverige Rückstand wurde nun abermals analysirt.

1) 1,837 gaben 1,3 AgJ = J 0,70255 und 0,65 $Mg^2P^2O^7$ = Mg 0,14064.
2) 1,127 verloren über Schwefelsäure 0,007, bei 200° 0,2. Sie wurden bei Luftabschlufs geglüht, verloren Sauerstoff und Jod und hinterliefsen 0,62 eines durch freies Jod braungefärbten Rückstandes, der beim Behandeln mit Wasser MgO hinterliefs, während KJ sich auflöste, welches 0,68 AgJ = J 0,3675 gab.
3) 1,668 hinterliefsen beim Glühen im Tiegel 0,904 bräunlichen Rückstand, der mit Wasser 0,21 MgO gab, während der Auszug 0,86 $K^2SO^4$ = K 0,1614 gab.

Der Glührückstand des Salzes ist

| | nach 2 | nach 3 | im Mittel |
|---|---|---|---|
| | 55,01 | 54,2 | |

worin

| | | | |
|---|---|---|---|
| J | 32,61 | | 32,61 |
| K | | 9,68 | 9,68 |
| MgO | | 12,59 | 12,59 |
| | | | 54,88. |

Hiernach sind erhalten

| | 1. | 2. | 3. | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| Kalium | | 10,01 | 9,68 | 9,85 |
| Magnesium | 7,65 | | 7,56 | 7,60 |
| Jod | 38,24 | | | 38,24 |
| Verl. bei 200° | | 17,75 | | 17,75 |

Weit entfernt also, durch das Auswaschen mit heifsem in Kalisalz und basisches Magnesiasalz zersetzt zu werden, ist das ursprüngliche Salz in ein anderes umgewandelt, welches 3K gegen 4 Mg enthält, d. h. bei gleichem Gehalt an Mg ist der Gehalt an K und J auf die Hälfte reducirt.

Salz *A* war $= Mg^8 K^{12} J^{16} O^{70}$
und ist nun $= Mg^8 K^6 J^8 O^{39}$

Das Wasser hat mithin ausgezogen

$6KJO^4$ und $2H^5JO^6$.

| | | |
|---|---|---|
| 6K | = 234 = | 9,37 |
| 8Mg | 192 | 7,69 |
| 8J | 1016 | 40,67 |
| 39O | 624 | 24,97 |
| 24 aq | 432 | 17,30 |
| | 2498 | 100. |

Wie ich glaube, darf man es als

$$\left\{ \begin{array}{l} Mg^8 J^2 O^{15} \\ 6KJO^4 \end{array} \right. + 24\ aq$$

betrachten, d. h. achtel-überjodsaure Magnesia enthaltend, in welche und in freie Säure sich das Viertel-Perjodat verwandelt hat.

*Verhalten von halb überjodsaurer Magnesia zu halb überjodsaurem Kali.* Aus dem Verhalten neutraler Magnesia-

salze zu dem genannten Kalisalz haben wir oben den Schlufs gezogen, dafs 1 Mol. des letzteren sich mit 2 Mol. halb überjodsaurer Magnesia zu 4 Mol. normalem überjodsaurem Kali und 1 Mol. *viertel*-überjodsaurer Magnesia umsetze.

Um diese Annahme experimentell zu begründen, wurde 1 Th. $K^4J^2O^9 + 9$ aq und $2\frac{1}{3}$ Th. $Mg^2J^2O^9 + 18$ aq mit Wasser längere Zeit digerirt und gekocht, das Ganze dann filtrirt und das Ungelöste heifs ausgewaschen. Das Filtrat war frei von Mg, und gab beim Abdampfen eine reichliche Menge $KJO^4$, während 1,471 des unlöslichen Rücktandes 0,075 $KCl = K$ 0,039; 0,757 $Mg^2P^2O^7 = Mg$ 0,1636 und 1,153 $AgJ = J$ 0,623 lieferten, oder

K 2,67
Mg 11,12
J 42,36.

Zieht man die 2,67 $K = 8,7$ J in Form von 15,75 $KJO^4$ ab, so bleibt überjodsaure Magnesia, welche auf 7 Mg 4 J enthält, d. h. ein Gemenge von

$Mg^2J^2O^9$
und $3Mg^4J^2O^{11}$

so dafs hier die Bildung dieser letzteren durch diese Versuche aufser Zweifel gesetzt wird.

*Verhalten von einfach überjodsaurem Natron zu Magnesiasalzen.* Vermischt man concentrirte Auflösungen von 2 Mol. des sechsgliedrigen $NaJO^4 + 3$ aq und von 1 Mol. $MgSO^4 + 7$ aq, so bleibt das Ganze klar, wird beim Erwärmen sauer und nimmt eine röthliche Farbe an. Beim Verdunsten erhält man einen Krystallanschufs, aber die genauere Untersuchung und Messung beweist, dafs diefs das viergliedrige normale Salz $NaJO^4$ im wasserfreien Zustande ist. Jedoch ist es stets gemengt mit dem Magnesiasalz $Mg^2J^2O^9 + 15$ aq, dessen Menge 8 bis 12 Proc. des Ganzen ausmachte. Durch Auflösen in heifsem Wasser, Filtriren und Verdunsten erhält man magnesiafreies $NaJO^4 + 3$ aq in den bekannten sechsgliedrigen Formen.

Durch Zusatz von kohlensaurem Natron zu dem Gemisch von überjodsaurem Natron und Bittersalz schlägt sich sogleich, wie oben erwähnt, $Mg^4J^2O^{11} + 9$ aq nieder.

Fügt man zu der Auflösung des basischen Natronsalzes $Na^4 J^2 O^9$ in Salpetersäure kohlensaures Natron vorsichtig hinzu, so wird die schwach röthliche Flüssigkeit farblos. Setzt man nun eine Auflösung von Bittersalz hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit von neuem roth und wird stark sauer. Wenn man nun so viel kohlensaures Natron hinzusetzt, dafs sie noch schwach sauer reagirt, so entsteht ein starker Niederschlag, welcher nach längerem Stehen sich als ein Gemenge von dem amorphen Salz $Mg^4 J^2 O^{11} + 9$ aq und dem krystallisirten Salz $Mg^2 J^2 O^9 + 15$ aq zu erkennen giebt, welche man durch Abschlemmen leicht trennen kann. (Die Analyse des letzteren s. oben unter II, *b*).

Ueberjodsaure Ammoniak-Magnesia.

In der Auflösung von $Mg^2 J^2 O^9$ in Salpetersäure entsteht durch Ammoniak ein feinkrystallinischer Niederschlag, der sich mit kaltem Wasser gut auswaschen läfst.

2,08 des lufttrocknen Salzes wurden in wenig HNO aufgelöst und die verdünnte Auflösung mit HKO destillirt. Das in HCl aufgefangene $NH^3$ gab, durch Platinchlorid gefällt, 0,71 Pt = 0,12908 $NH^4$.

Durch das Kochen mit HKO war ein weifser gelatinöser Niederschlag entstanden, welcher abfiltrirt wurde. Das sauer gemachte Filtrat gab 0,92 AgJ = J 0,4972. Jener Niederschlag lieferte mit $HNO^3$ eine röthliche, etwas freies J enthaltende Auflösung, aus welcher 0,662 AgJ = J 0,35776 und 0,742 $Mg^2 P^2 O^7$ = Mg 0,16043 erhalten wurden.

Da in dem untersuchten Salze gleiche At. Am, Mg und J enthalten sind, so kommt ihm die Formel

$$Am\,Mg\,J\,O^5 + 3\,aq$$

zu.

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| Am | = 18 | = 5,94 | 6,20 |
| Mg | = 24 | 7,92 | 7,71 |
| J | = 127 | 41,91 | 41,10 |
| 5 O | = 80 | 26,41 | |
| 3 aq | = 54 | 17,82 | |
| | 303 | 100. | |

Es läfst sich betrachten entweder als ein Doppelsalz von *halb*-überjodsaurem Ammoniak und *viertel*-überjodsaurer Magnesia,

$$\left.\begin{matrix} Am^4\,J^2\,O^9 \\ Mg^4\,J^2\,O^{11} \end{matrix}\right\} + 12\,aq$$

oder als *drittel*-überjodsaure Ammoniak-Magnesia,

$$\left.\begin{matrix} Am^2 \\ Mg^2 \end{matrix}\right\} J^2O^{10} + 6\,aq = \left.\begin{matrix} Am^3\,J\,O^5 \\ Mg^3\,J^2\,O^{10} \end{matrix}\right\} + 9\,aq.$$

Der Versuch hat gezeigt, dafs das Magnesiasalz durch HKO nicht vollständig zersetzt wird. Aus dem Verhältnifs des Mg zum J in dem Niederschlage läfst sich schliefsen, dafs derselbe nahezu $Mg^5\,J^2\,O^{12}$ ist.

## Salze von Zink.

### I. Halb-überjodsaures Zink.

Nach Langlois entsteht durch Behandlung von kohlensaurem Zink mit einem schwachen Ueberschufs der Säure eine weifse körnige Abscheidung von $Zn^4\,J^2\,O^{11} + aq$, welche, in freier Ueberjodsäure aufgelöst, blättrige Krystalle von $Zn^5\,J^4\,O^{17} + 7\,aq$ liefert.

Ich habe Zinkoxyd mit einer verdünnten Auflösung von Ueberjodsäure digerirt, so dafs die Flüssigkeit stark sauer blieb. Dabei schied sich ein weifses pulveriges Salz ab, welches, kurze Zeit kalt ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet, folgende Resultate gab.

1,275, in Wasser und wenig Salpetersäure aufgelöst, wurden mit schwefliger Säure reducirt. Durch Silberauflösung fielen 0,905 Ag J = J 0,48909 nieder, während das von dem Silberüberschufs befreite Filtrat, mit kohlensaurem Natron kochend gefällt, einen Niederschlag lieferte, der geglüht = 0,38 Zn O = Zn 0,2648 war.

Demnach ist dies *halb-überjodsaures Zink*,

$$Zn^8\,J^2\,O^9 + 6\,aq$$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 2 Zn | = 130 | = 20,44 | 20,77 |
| 2 J | 254 | 39,94 | 38,36 |
| 9 O | 144 | 22,64 | |
| 6 aq | 108 | 16,98 | |
| | 636 | 100. | |

II Zweifünftel-überjodsaures Zink.

Eine Auflösung von normalem überjodsaurem Natron, $NaJO^4$, giebt in Zinkvitriol einen pulverigen, nicht bedeutenden Niederschlag, dessen Menge sich vermehrt, wenn man die saure Flüssigkeit erhitzt.

1,447 gaben 0,437 ZnO = Zn 0,35068 und 0,98 AgJ = J 0,52962. Eine Prüfung auf Na zeigte die Abwesenheit desselben.

Da die Atome von Zn und J = 5 : 4 sind, so ist das Salz

$$Zn^5 J^4 O^{19} + 14\ aq$$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 5 Zn | = 325 | = 23,40 | 24,24 |
| 4 J | 508 | 36,58 | 36,60 |
| 19 O | 304 | 21,88 | |
| 14 aq | 252 | 18,14 | |
| | 1389 | 100. | |

Vielleicht ist es keine eigene Sättigungsstufe, sondern eine Verbindung (oder gar nur ein Gemenge) von halb- und viertel-Perjodat,

$$\left.\begin{matrix} 3\,Zn^2 J^2 O^9 \\ Zn^4 J^2 O^{11} \end{matrix}\right\} + 28\ aq.$$

III. Ueberjodsaures Zink-Kali.

Durch Fällung von schwefelsaurem Zink mit halb-überjodsaurem Kali entsteht ein Niederschlag; das Filtrat ist sauer, enthält sowohl Zink als auch Ueberjodsäure und setzt beim Stehen Krystalle von $KJO^4$ ab.

1) 2,464, in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, gaben 1,935 AgJ = J 1,0457; ZnO 0,639 = Zn 0,51278 und 0,305 $K^2SO^4$ = K 0,1367.

2) 1,669 verloren über Schwefelsäure nur 0,005, zwischen 100 bis 200° 0,055, zwischen 200 bis 300° 0,1. Sie lieferten aufserdem 1,308 AgJ = J 0,70688 und 0,245 $K^2SO^4$ = K 0,10983.

$$\left.\begin{matrix} 2\,K\,J\,O^4 \\ Zn^4\,J^2\,O^{11} \end{matrix}\right\} + 4\,aq$$

| | | | gefunden 1. | 2. |
|---|---|---|---|---|
| 2K | = 78 | = 6,38 | 5,55 | 6,58 |
| 4Zn | 260 | 21,28 | 20,81 | |
| 4J | 508 | 41,57 | 42,44 | 42,35 |
| 19O | 304 | 24,87 | | |
| 4aq | 72 | 5,90 | | 6,00 |
| | 1222 | 100. | | |

Bei 200° verliert dieses Salz die Hälfte des Wassers = 2,95 Proc. (gefunden 3,29 Proc.).

Zinksalze verhalten sich also zu $K^4\,J^2\,O^9$ analog den Magnesiasalzen.

IV. Versetzt man das Filtrat von II mit Ammoniak, ohne jedoch es zu neutralisiren, so entsteht ein starker Niederschlag, der nach dem Auswaschen frei von Schwefelsäure und Ammoniak ist. In der Flüssigkeit fand sich noch etwas Ueberjodsäure, aber fast kein Zink. Jener Niederschlag ist ein noch basischeres Salz als das vorhergehende. Er bildet lufttrocken harte weifse Stücke.

1,723 = 0,966 Ag J = J 0,52205, und 0,747 Zn O = Zn 0,6, was der Formel

$$Zn^9\,J^4\,O^{23} + 12\,aq$$

entspricht.

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 9 Zn | = 585 | = 34,88 | 34,88 |
| 4 J | = 508 | 30,29 | 30,30 |
| 23 O | = 368 | 21,93 | |
| 12 aq | = 216 | 12,90 | |
| | 1677 | 100. | |

Die Verbindung mufs hiernach als *Zweineuntel* überjodsaures Zink bezeichnet werden. Doch ist es mir sehr wahrscheinlich, dafs sie im Wesentlichen *Viertel*-Perjodat, gemengt mit etwas Achtel-Perjodat, sey,

$$7\,Zn^4\,J^2\,O^{11} + Zn^8\,J^2\,O^{15}.$$

Langlois erhielt, wie schon bemerkt, auf demselben Wege, der mir $Zn^2\,J^1\,O^9 + 6\,aq$ gab, das Salz

$Zn^4 J^2 O^{11} + aq$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 4 Zn | = 260 | = 36,72 | 37,07 |
| 2 J | = 254 | 35,88 | 35,55 |
| 11 O | = 176 | 24,86 | |
| aq | = 18 | 2,54 | |
| | 708 | 100. | |

## Salze von Nickel.

Frisch gefälltes Nickelcarbonat löst sich in Ueberjodsäure mit grüner Farbe auf. Gleichzeitig aber verwandelt sich ein Theil in schwarzes Superoxyd, welches mit einem grünen Körper gemischt ist, der aus jodsaurem und aus basisch überjodsaurem Nickel besteht. Die grüne saure Auflösung, welche die Reactionen der Ueberjodsäure giebt, liefert beim Verdunsten in sehr gelinder Wärme oder über Schwefelsäure hellgrüne Krystalle.

Diese Krystalle sind in der Regel rechtwinklig vierseitige Prismen mit einer schiefen Endfläche, welche unter 118° 20′ bis 30′ auf die eine, rechtwinklig auf die andere Prismenfläche aufgesetzt ist. Zuweilen findet sich auf der Rückseite eine entsprechende, und da die Neigung beider etwa $123\frac{1}{2}^0$ ist, so scheint es, dafs beide gleich geneigt gegen die Prismenfläche sind. Selten sind kleine Flächen, welche die Kante, die jene schiefen Endflächen mit der zweiten rechtwinklig darauf stehenden Prismenfläche bilden, abstumpfen, doch habe ich sie wegen ihrer Seltenheit, geringen Gröfse und der unvollkommenen Ausbildung der Krystalle überhaupt nicht weiter bestimmen können.

Zur Analyse wurden 1,621 des ersten Anschusses in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung gab nach Behandlung mit schwefliger Säure durch Silbersalz 0,975 Ag J = J 0,527, und nach Entfernung des Silberüberschusses und der Fällung mittelst HKO in der Siedhitze 0,267 geglühtes NiO = Ni 0,20927.

Die Mengen des Jods und Nickels in diesem Salze ver-

halten sich = 127 : 50,4, und da Ni = 58 und $\frac{7}{8}$ . 58 = 50,7, so sind die At. beider = 8 : 7, und die Formel

$$Ni^7 J^8 O^{35} + 63 aq$$

verlangt

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 7 Ni | = 406 | = 13,02 | 12,91 |
| 8 J | = 1016 | 32,59 | 32,51 |
| 35 O | = 560 | 17,96 | |
| 63 aq | = 1136 | 36,43 | |
| | 3118 | 100. | |

Wäre das Salz $Ni^3 J^2 O^9$, so würden 12,91 Ni = 28,27 J, oder 32,51 J = 14,85 Ni seyn, was so sehr von den gefundenen Verhältnissen abweicht, dafs diese Annahme unstatthaft ist. Zudem war das Salz frei von anhängender Säure.

Von einem zweiten Anschufs wurden

*a*) 0,879 zur Analyse benutzt. Sie gaben

0,155 NiO = Ni 0,1215
0,577 AgJ = J 0,3118.

*b*) 0,51 wurden im bedeckten Tiegel geglüht. Der graue Rückstand von der Form der Krystalle war = 0,09; er gab an Wasser nichts ab, löste sich schwer aber vollständig in Salpetersäure und war frei von Jod. Er bestand mithin aus NiO, entsprechend 0,07054 Ni.

| | *a.* | *b.* |
|---|---|---|
| Ni | 13,82 | 13,83 |
| J | 35,48 | |

Auch diese Versuche bestätigen das Verhältnifs 7 Ni : 8 J im Salz, nur enthält letzteres etwas weniger Wasser, und ist

$$Ni^7 J^8 O^{35} + 49 aq$$

| | | |
|---|---|---|
| 7 Ni | = 406 | = 14,18 |
| 8 J | = 1016 | 35,47 |
| 35 O | = 560 | 19,55 |
| 49 aq | = 882 | 30,80 |
| | 2864 | 100. |

Es mufs also hier ein zwischen dem normalen und halb überjodsaurem Salz liegendes *Viersiebentel*-Perjodat, oder

vielmehr eine Verbindung jener beiden in dem Verhältnifs von 1 : 3 Mol. angenommen werden,

$$\left.\begin{matrix} Ni\ J^2\ O^8 \\ 3\,Ni^2\,J^2\,O^9 \end{matrix}\right\} = Ni^7\,J^8\,O^{35}.$$

Das Salz ist in Wasser unlöslich, erhitzt man es aber mit Wasser, so schwärzt es sich, indem $Ni^2\,O^3$ abgeschieden und jodsaures Nickel gebildet wird. Dasselbe erfolgt, wenn seine Lösung in Ueberjodsäure zu stark erwärmt wird.

Versetzt man die Mutterlauge, welche freie Ueberjodsäure enthält, mit Ammoniak, jedoch ohne zu neutralisiren, so scheidet sich der Rest des Salzes als grüner Niederschlag ab, während das farblose nickelfreie Filtrat beim Verdunsten Krystalle von $Am\,JO^4$ absetzt. Der Nickelgehalt des Niederschlags wurde = 13,45 Proc. gefunden.

## Salze von Kadmium.

I. Trägt man kohlensaures Kadmium in eine heifse Auflösung von Ueberjodsäure, so verwandelt es sich in ein schweres weifses Pulver, welches sich aus der sauren Flüssigkeit leicht absetzt. Diefs ist das *normale* Salz, $Cd\,J^2\,O^8$.

Es ist lufttrocken wasserfrei, denn es verlor bei 200° nur 1,5 Proc., darüber hinaus nichts.

1) 1,714 wurden in $HNO^3$ aufgelöst und mit $H^2S$ gefällt. Der Niederschlag, in Königswasser gelöst und mit kohlensaurem Kali gefällt, gab 0,488 $CdO$ = Cd = 0,427.

2) 1,053 wurden mit kohlensaurem Natron gemischt und überschüttet, geglüht. Nach Behandlung mit Wasser blieb ein Rückstand, der, in HCl gelöst und mit $K^2CO^3$ gefällt, 0,311 $CdO$ = Cd 0,272 gab. Der wäfsrige Auszug lieferte 0,965 $AgJ$ = J 0,5215.

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| Cd | 24,91 | 25,84 |
| J | | 49,53 |

Im Wesentlichen ist das Salz *normales* überjodsaures Kadmium, dem aber eine gewisse Menge des basischen Salzes $Cd^4\,J^2\,O^{11}$ beigemengt ist.

$Cd J^2 O^8$.

| | | |
|---|---|---|
| Cd | = 112 | = 22,67 |
| 2J | 254 | 51,42 |
| 8O | 128 | 25,91 |
| | 494 | 100. |

Ein Gemisch von 20 $Cd J^2 O^8$ und $Cd^4 J^2 O^{11}$ würde 25,0 Cd und 49,6 J geben.

II. Unter ähnlichen Umständen, jedoch bei Gegenwart von geringeren Mengen Säure, besteht die Abscheidung des schwerlöslichen Salzes aus *viertel-überjodsaurem* Kadmium, denn 1,476 gaben 0,884 Cd S = Cd 0,6875 und 0,775 AgJ = J 0,4188.

$Cd^4 J^2 O^{11} + 3$ aq

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 4 Cd | = 448 | = 48,07 | 46,58 |
| 2 J | = 254 | 27,25 | 28,37 |
| 11 O | = 176 | 18,88 | |
| 3 aq | = 54 | 5,80 | |
| | 932 | 100. | |

III. Durch freiwilliges Verdunsten der sauren Flüssigkeit, aus welcher sich das normale oder das Viertel-Hyperjodat abgeschieden haben, entstehen kleine durchsichtige stark glänzende Krystalle von *halb-überjodsaurem* Kadmium.

1,1 = 0,332 Cd O = Cd 0,2905 und
0,651 Ag J
0,015 $Cu^2 J^2$ } = J 0,03618.

$Cd^2 J^2 O^9 + 9$ aq

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 2 Cd | = 224 | = 28,57 | 26,41 |
| 2 J | = 254 | 32,40 | 32,90 |
| 9 O | = 144 | 18,37 | |
| 9 aq | = 162 | 20,66 | |
| | 784 | 100. | |

Die Krystalle scheinen *zweigliedrig* zu seyn, so weit die unvollkommene Ausbildung Messungen zuläfst. Rechtwinklig vierseitige Tafeln mit Zuschärfung durch $p$ und $^2p$ und durch $q$.

| | Berechnet | Beobachtet |
|---|---|---|
| $p : p$ an $a$ | $= 118^0\ 30'$ | |
| $p : b$ | $=$ | $* 120^0\ 45'$ |
| $q : q$ an $c$ | $= 103\ \ 0$ | |
| $q : b$ | $=$ | $* 128\ \ 30$ |
| $^2p : {}^2p$ an $a$ | $= 80\ \ 6$ | |
| $^2p : b$ | $= 139\ 57$ | 140 |
| $^2p : p$ | $= 161\ 48$ | 161 |

Aus den bezeichneten Winkeln folgt

$$a : b : c = 0{,}595 : 1 : 0{,}795.$$

Dieses Salz ist in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit demselben werden die Krystalle undurchsichtig und verwandeln sich in ein gelbliches Pulver, welches wahrscheinlich das vorhergehende basische Salz ist.

IV. Tropft man normales überjodsaures Natron in schwefelsaure Kadmiumauflösung, so entsteht sogleich ein starker weifser Niederschlag, während das saure Filtrat viel Cd und Ueberjodsäure enthält. Jener wurde kalt gewaschen und an der Luft getrocknet.

1,226, in $HNO^3$ aufgelöst und durch $SO^2$ reducirt, gaben 0,657 Ag J = J 0,355. Das vom Silber befreite Filtrat lieferte 0,657 Cd S = Cd 0,511. Diese Zahlen führen zu

$$Cd^{10}\ J^6\ O^{31} + 15\ aq$$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 10 Cd | = 1120 | = 42,30 | 41,68 |
| 6 J | = 762 | 28,77 | 28,96 |
| 31 O | = 496 | 18,73 | |
| 15 aq | = 270 | 10,20 | |
| | 2648 | 100. | |

Es läfst sich als eine Verbindung von Halb- und Viertel-Perjodat betrachten

$$\left\{ \begin{matrix} Cd^2\ J^2\ O^9 \\ 2\,Cd^4\ J^2\ O^{11} \end{matrix} \right\} + 15\ aq$$

falls es nicht *Drittel*-Perjodat, $Cd^8\ J^2\ O^{10} + 5\ aq$ ist, welches 40,0 Cd und 30,2 J erfordert.

## Salze von Kupfer.

I. Trägt man kohlensaures Kupfer in Ueberjodsäure, so schlägt sich sofort ein grünes Pulver nieder, während die saure Flüssigkeit nur äufserst wenig gefärbt ist, und beim Verdunsten noch ein wenig desselben Salzes absetzt.

1,6 verloren über Schwefelsäure 0,055, bei 100° 0,09, bei 200° 0,135 und nahm eine bräunliche Farbe an. Sie wurden dann in Salpetersäure aufgelöst und mit $H^2S$ gefällt. Der Niederschlag gab 0,72 $Cu^2S = Cu$ 0,575, und das Filtrat 0,839 $AgJ = J$ 0,4534.

Hiernach ist das (über Schwefelsäure getrocknete) Salz *fünftel-überjodsaures Kupfer* mit 5 Mol. Wasser

$$Cu^5J^2O^{12} + 5\,aq$$

| | | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| 5 Cu | = 317 | = 37,16 | 37,21 | 37,64 [1]) |
| 2 J | = 254 | 29,78 | 29,85 | |
| 12 O | = 192 | 22,51 | | |
| 5 aq | = 90 | 10,55 | | |
| | 853 | 100. | | |

Der Wasserverlust bei 200° = 5,18 Proc. entspricht der Hälfte des Wassers.

Erhitzt man das Salz bei Luftabschlufs, so giebt es Wasser, Sauerstoff und dann eine gewisse Menge Jod. Nach dem Glühen bleibt ein schwarzer pulveriger Rückstand, dessen Menge in einem Versuche von 1,171 Substanz 0,571 oder 48,76 Proc. betrug. Er löste sich in Salpetersäure zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche mit Silbersalzen eine reichliche Fällung von AgJ lieferte. Durch $H^2S$ wurde das Cu gefällt, und 0,533 $Cu^2S = Cu$ 0,42565 erhalten (37,64 Proc. des getrockneten Salzes).

II. Versetzt man eine Auflösung von salpetersaurem Kupfer mit normalem überjodsaurem Natron, so entsteht ein nicht allzureichlicher grüner pulveriger Niederschlag. Aus dem blauen sauren Filtrat setzt sich ein dunkler gefärbtes Salz in mikroskopischen schön grünen Krystallen ab, welches bei der Analyse folgendes Resultat gab:

1) S. den folgenden Versuch.

1,005 = 0,407 $Cu^2S$ = Cu 0,325 und 0,578 AgJ = J 0,312366 [1]).

Es ist demnach *viertel* überjodsaures Kupfer,

$$Cu^4J^2O^{11} + 7\ aq$$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 4 Cu | = 253,6 | = 31,32 | 32,34 |
| 2 J | = 254 | 31,37 | 31,08 |
| 11 O | = 167 | 21,75 | |
| 7 aq | = 126 | 15,56 | |
| | 809,6 | 100. | |

Langlois behauptet, dafs der Niederschlag des Natronsalzes in schwefelsaurem Kupfer dieselbe Verbindung sey, dafs man sie aber auch nach I erhalte, was meinen Erfahrungen widerspricht. Er fand in dem Salze 36,37 Cu und 36,02 J, entsprechend

$$Cu^4J^2O^{11} + aq$$

| | | |
|---|---|---|
| 4 Cu | = 253,6 | = 36,15 |
| 2 J | = 254 | 36,20 |
| 11 O | = 176 | 25,08 |
| aq | = 18 | 2,57 |
| | 701,6 | 100. |

III. Löst man frisch gefälltes Kupferhydroxyd in einer hinreichenden Menge Ueberjodsäure auf, so scheidet sich zuerst das basische Salz I, und bei freiwilligem Verdunsten zuletzt *halb überjodsaures* Kupfer in dunkelgrünen Krystallaggregaten aus.

1,269 = 0,308 $Cu^2S$ = Cu 0,24597 und
0,984 AgJ = J 0,53178

$$Cu^2J^2O^9 + 6\ aq$$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 2 Cu | = 126,8 | = 20,04 | 19,38 |
| 2 J | = 254 | 40,14 | 41,90 [2]) |
| 9 O | = 144 | 22,75 | |
| 6 aq | = 108 | 17,07 | |
| | 632,8 | 100. | |

1) Es fanden sich aufserdem 0,02 $Na^2SO^4$ = 0,0065 Na = 0,65 Proc., welche eine kleine Beimengung von Natronsalz beweisen, die aber kaum in Betracht kommt.

2) Durch anhängende freie Säure zu hoch.

Das Salz ist in Wasser unlöslich, scheint aber dadurch zersetzt zu werden.

IV. Setzt man halb-überjodsaures Kali zu salpetersaurem Kupfer, so dafs letzteres im Ueberschufs bleibt, so entsteht ebenfalls ein lebhaft grüner Niederschlag. Trennt man diesen von der sauren blauen Flüssigkeit, und wäscht ihn kalt aus, so reagirt das Ablaufende zuletzt nicht mehr auf Kupfer, wohl aber auf Ueberjodsäure, und läfst man das ganze Filtrat stehen, so setzen sich das aus Krystalle von $KJO^4$ ab.

Der grüne Niederschlag ist ein Doppelsalz von Kupfer und Kali.

1) 2,831 verloren über Schwefelsäure 0,015, bei 260°, wobei sie braun waren, 0,152.
2) 2,637 gaben 0,611 $Cu^2S$ = Cu 0,4879 und 1,58 AgJ = J 0,8539.
3) 1,837 = 0,41 $Cu^2S$ = Cu 0,3274 und 0,34 $K^2SO^4$ = K 0,1524.

Oder

| | 2. | 3. |
|---|---|---|
| Kalium | | 8,30 |
| Kupfer | 18,50 | 17,82 |
| Jod | 32,38 | |

Es sind 3K gegen 4Cu vorhanden, allein das Verhalten des Salzes beim Auswaschen deutet auf leichte Zersetzbarkeit, so dafs die den Analysen so ziemlich entsprechende Formel

$$\left.\begin{matrix}K^{12}\\Cu^{16}\end{matrix}\right\} J^{14}O^{71} + 60\ aq = \left.\begin{matrix}3K^4J^2O^9\\4Cu^4J^2O^{11}\end{matrix}\right\}$$

nicht als sicher gelten dürfte. Sie erfordert:

| | | |
|---|---|---|
| 12K | = 468 | = 8,54 |
| 16Cu | = 1015 | 18,53 |
| 14J | = 1778 | 32,46 |
| 71O | = 1136 | 20,75 |
| 60 aq | = 1080 | 19,72 |
| | 5477 | 100. |

Der Wasserverlust bei 260° = 5,37 Proc. wäre etwa $\frac{1}{4}$ oder nahe 15 aq.

Andrerseits läfst sich die Verbindung als *drittel*-überjodsaures Kupfer, $Cu^8J^2O^{10}$, betrachten, in welchem $\frac{2}{3}$ des Cu durch K ersetzt sind,

$$\left.\begin{matrix} Cu^{15} \\ K^{12} \end{matrix}\right\} J^{14}O^{70} + 60\ aq$$

| | | |
|---|---|---|
| 12 K | = 468 | = 8,67 |
| 15 Cu | = 951 | 17,62 |
| 14 J | = 1778 | 32,94 |
| 70 O | = 1120 | 20,76 |
| 60 aq | = 1080 | 20,01 |
| | 5397 | 100. |

Diese Annahme würde erklären, dafs die Verbindung in

$$3\,Cu^5J^2O^{12}$$
$$4\,KJO^4$$
$$2\,K^4J^2O^9$$

zerfallen kann, wie wir weiterhin sehen werden.

Ein Theil des Salzes wurde mit heifsem Wasser anhaltend gewaschen; seine Farbe war nicht verändert, aber die Waschwässer enthielten eine bedeutende Menge $KJO^4$.

3,059 wurden, in Salpetersäure gelöst, mit schwefliger Säure behandelt, wodurch sogleich eine weifse Fällung von $Cu^2J^2$, getrocknet = 1,311 = 0,4565 Cu und 0,87446 J, entstand. Aus dem Filtrat wurden noch 0,283 AgJ = J 0,153 und 0,762 $Cu^2S$ = Cu 0,6085 erhalten. Endlich gab das Filtrat 0,145 $K^2SO^4$ = K 0,065. Oder

| | |
|---|---|
| Kalium | 2,12 |
| Kupfer | 34,16 |
| Jod | 33,59 |

Es ist schwer, über die Natur dieser Salze und ihr Verhalten gegen Wasser ein sicheres Urtheil zu gewinnen. Betrachtet man den ursprüglichen Niederschlag lediglich als ein Gemenge des schwerlöslichen $KJO^4$ mit einem Kupfersalz, so sind 8,3 K = 48,95 $KJO^4$ und der Rest wäre ein aufserordentlich basisches Salz = $Cu^{14}J^2O^{21}$, dessen Bildung in einer sauren Flüssigkeit nicht denkbar erscheint. Ich bin

weit mehr geneigt, ihn für ein Doppelsalz der eben angeführten Art zu halten, ohne jedoch sagen zu können, ob dasselbe ursprüngiich $KJO^4$ beigemengt enthalte. Sind die 2,12 Proc. K des mit Wasser ausgezogenen Salzes als 12,5 $KJO^4$ darin, so ist der Rest fünftel-Perjodat, $Cu^5J^2O^{12} + 3$ aq.

## Salze von Blei.

Schon Bengieser hat bemerkt, dafs die weifse Farbe des Salzes beim Trocknen in eine gelbliche übergeht.

Nach Langlois verliert das im Vacuo getrocknete Salz bei 130° nichts am Gewicht, und giebt seinen Wassergehalt erst bei seiner Zersetzung in Jodblei, Bleioxyd und Sauerstoff ab. Seine Analysen führen zu der Formel eines *drittel*-überjodsauren Salzes,

$$Pb^3J^2O^{10} + 2 \text{ aq},$$

insofern er von 100 Th. des Salzes erhielt:

| Blei | Jod | Glührückstand |
|---|---|---|
| 57,05 | 22,91 | 74,22 |
| 57,36 | | 74,33 |
| 57,37 | | 74,60 |
| 57,60 | | |
| 57,73 | | |

Meine Analysen beziehen sich auf das aus krystallisirtem $NaJO^4$ und salpetersaurem Blei gefällte und über Schwefelsäure getrocknete Salz.

1) 1,27 = 1,041 $PbSO^4$ = Pb 0,71121,
2) 1,125 = 0,915 $PbSO^4$ = Pb 0,625128 und 0,475 AgJ = J 0,2567
3) 1,397 = 1,175 Schwefelblei, worin 0,3813 Schwefel, also 0,7937 Blei.
4) 1,29 = 1,07 $PbSO^4$ = Pb 0,731. Oder in 100 Th.:

| | Blei | Jod |
|---|---|---|
| 1) | 56,00 | |
| 2) | 55,57 | 22,82 |
| 3) | 56,83 | |
| 4) | 56,67 | |

1,412 verloren bei 110° 0,028, bei 150° nichts, bei 210° noch 0,025, dann bis 240° nichts weiter. Sie hatten eine gelbrothe Färbung angenommen. Der Gesammtverlust = 0,053 entspricht 3,75 Proc. Wasser.

Diese Resultate bestätigen Langlois's Formel, obwohl die Bleibestimmungen etwas niedriger sind.

$Pb^3J^2O^{10} + 2\,aq$

| | | | Gefunden im Mittel L. | R. |
|---|---|---|---|---|
| 3 Pb | = 621 | = 57,98 | 57,42 | 56,26 |
| 2 J | = 254 | 23,72 | 22,91 | 22,82 |
| 10 O | = 160 | 14,94 | | |
| 2 aq | = 36 | 3,36 | | 3,75 |
| | 1071 | 100. | | |

Das bei 240° getrocknete Salz giebt bei stärkerem Erhitzen kein Wasser, dagegen Sauerstoff, später Jod, und schmilzt zu einer röthlich gelben Masse, welche aus Jodblei und Bleioxyd besteht. Ihre Menge war = 73 Proc. des Salzes, während Langlois im Mittel 74,3 Proc. gefunden hat.

Ist dieser Rückstand = $PbJ^2$, 5 PbO, so mufs seine Menge 73,5 Proc. ausmachen.

Digerirt man das Salz mit einer Auflösung von Ueberjodsäure in der Wärme, so färbt es sich gelbroth, aber die Säure nimmt keine Spur Blei auf. Das kalt ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Salz unterscheidet sich von dem gelblichen nur dadurch, dafs es in Salpetersäure schwer auflöslich ist. Es verlor bei 210° 3,5 Proc. Wasser und gab 57,04 — 58,5 Proc. Blei.

## Salze von Quecksilber.

### Ueberjodsaures Quecksilberoxydul.

Eine etwas freie Säure enthaltende Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt mit normalem überjodsaurem Natron einen schön gelben Niederschlag. Ist letzteres im Ueberschufs, so enthält die Flüssigkeit kein Quecksilber; ist das Umgekehrte der Fall, so ist das Filtrat frei von Jod. Der Niederschlag ist in einer gröfseren Menge

salpetersauren Quecksilberoxyduls beim Erwärmen auflöslich.

Das lufttrockne gelbe Pulver verliert über Schwefelsäure nichts am Gewicht. Es wird von Salpetersäure aufgelöst, von Alkalien geschwärzt.

1,33 wurden in $HNO^3$ aufgelöst und mit HKO digerirt. Das alkalische Filtrat gab nach dem Ansäuern beim Durchleiten von $H^2S$ einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Quecksilber. Dieser Niederschlag wurde in Königswasser aufgelöst, und der schwarze Kaliniederschlag hinzugefügt. Das durch $H^2S$ gefällte HgS war = 1,24 = Hg 1,06888. Ueberdiefs wurden aus dem ersten Filtrat des HgS 0,297 AgJ = J 0,1605 erhalten.

Diese Zahlen beweisen, dafs das gelbe Salz *viertel*-überjodsaures Quecksilberoxydul ist,

$$Hg^4J^2O^{11}$$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 4 Hg | = 1600 | = 78,82 | 80,37 |
| 2 J | = 254 | 12,51 | 12,07 |
| 11 O | = 176 | 8,67 | |
| | 2030 | 100. | |

Das Salz ist wasserfrei, beim Erhitzen liefert es Sauerstoff, gelbes und rothes Jodid und metallisches Quecksilber, und hinterläfst keinen Rückstand.

Ueberjodsaures Quecksilberoxyd.

I. Trägt man frisch gefälltes Quecksilberoxyd in eine Auflösung der Säure, so verwandelt es sich in ein schweres tief orangerothes unlösliches Salz, während die saure Flüssigkeit frei von Quecksilber ist.

Ausgewaschen und getrocknet, bewahrt es seine Farbe. Es löst sich in der Wärme in Salpetersäure auf, beim Erkalten oder Verdünnen jedoch fällt es unverändert nieder.

Die Analyse dieser und ähnlicher Verbindungen bietet einige Schwierigkeiten, und ich habe mich begnügt, das Hg zu bestimmen, nachdem ich mich von der Abwesenheit eines Wassergehalts überzeugt hatte. Das mit Wasser fein-

geriebene Salz wurde, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Niederschlag abfiltrirt, in Königswasser aufgelöst, die Auflösung von neuem mit Schwefelwasserstoff behandelt, und der getrocknete und gewogene Niederschlag durch Bestimmung des Schwefelgehalts auf seine Reinheit geprüft.

*a*) 1,05 = 0,865 HgS = Hg 0,7457

*b*) 0,916 = 0,902 Schwefelquecksilber, worin 0,2606 S, also 6414 Hg.

*c*) 1,523 des aus der salpetersauren Auflösung durch Wasser gefällten Salzes = 1,244 HgS = Hg 1,0724.

Hiernach ist es ein *fünftel* überjodsaures Salz

$$Hg^5 J^2 O^{13}$$

| | | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | *a.* | *b.* | *c.* |
| 5 Hg | = 1000 | = 69,16 | 71,02 | 70,00 | 70,41 |
| 2 J | = 254 | 17,57 | | | |
| 12 O | = 192 | 13,27 | | | |
| | 1446 | 100. | | | |

Versuche, das Jod direkt zu bestimmen, gaben höchstens 13 Proc.

Die Zersetzungsprodukte in der Hitze sind $HgJ^2$, Hg und O.

II. *Verhalten von halb-überjodsaurem Kali zu Quecksilberchlorid.* Fällt man eine Lösung des letzteren durch allmählig zugefügtes Perjodat, so erfolgt ein lebhaft orangerother Niederschlag und eine saure Flüssigkeit, aus welcher bei gehöriger Concentration $KJO^4$ krystallisirt. Uebrigens enthält dieselbe gleichzeitig viel Quecksilbersalz.

Der kalt ausgewaschene Niederschlag behält seine Farbe beim Trocknen; er ist in Salpetersäure beim Erwärmen, wiewohl etwas schwer auflöslich, durch Verdünnen fällt aber die Verbindung mit unveränderter Farbe wieder heraus. Auch durch Aetzkali wird die Substanz in saurer Auflösung, selbst beim Erhitzen, nicht vollständig zersetzt, das abgeschiedene Oxyd ist röthlich gelb und läßt in verdünnter Säure einen orangerothen Rückstand.

Die Zusammensetzung wurde gefunden, indem eine Probe in dieser Art zerlegt, die Fällung mit $H^2S$ behandelt und die Filtrate zur Jodbestimmung benutzt wurden. 2,78 gaben 1,277 HgS = Hg 1,10086 und 1,624 AgJ = J 0,8776.

Beim Erhitzen liefert die Verbindung Sauerstoff, Jodid, Metall und einen neutralen Rückstand von KJ. — 1,47 = 0,525 KJ = K 0,1234.

| Also | | $K^5Hg^5J^6O^{36}$ | | |
|---|---|---|---|---|
| K | 8,40 | 5K = | 195 = | 7,70 |
| Hg | 39,60 | 5Hg | 1000 | 39,48 |
| J | 31,57 | 6J | 762 | 30,09 |
| | | 36O | 576 | 22,73 |
| | | | 2533 | 100. |

Sie kann als ein Doppelsalz von Fünftel-Perjodaten von Kalium und von Quecksilber

$$\left\{\begin{array}{l} K^5J^4O^{24} \\ Hg^5J^2O^{12} \end{array}\right.$$

oder als 3 Mol. Zweifünftel-Perjodat von Hg aufgefaßt werden, in welchen $\frac{1}{5}$ des Hg durch ein Aeq. K ersetzt ist,

$$3Hg^5J^4O^{24} = 2\left\{\begin{array}{l} K^5 \\ Hg^5 \end{array}\right\}J^6O^{36}.$$

Ueberjodsaures Eisenoxyd.

Halb überjodsaures Kali giebt in Eisenoxydsalzen einen hellbraungelben Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft dunkelbraune im Bruche glänzende Stücke bildet, welche jedoch ein helles Pulver liefern.

1) 2,288 verloren über Schwefelsäure 0,17, bei 100° 0,255, bei 200° 0,365 und sahen dunkelbraun aus.

2) 2,147 wurden, da sie sich in Salpetersäure kaum auflösen, mit wäfsriger schwefliger Säure digerirt. Aus der farblosen sauer gemachten Auflösung wurden 0,916 AgJ = J 0,495 und 0,667 $FeO^3$ = Fe 0,4669 erhalten.

Das Salz ist hiernach *sechstel*-überjodsaures Eisenoxyd,

$$Fe^2J^2O^{13} + 21\ aq$$

| | | | gefunden |
|---|---|---|---|
| 2 Fe | = 224 | = 21,05 | 21,75 |
| 2 J | 254 | 23,87 | 23,87 |
| 13 O | 208 | 19,55 | |
| 21 aq | 378 | 35,53 | |
| | 1064 | 100. | |

Von dem gesammten Wassergehalt gingen fort

| | | | berechnet |
|---|---|---|---|
| über Schwefelsäure | 7,43 | = 4,5 aq | 7,52 |
| bei 100° | 11,15 | = 6 aq | 10,1 |
| » 200° | 15,06 | = 9 aq | 15,27 |

Ueberjodsaures Eisenoxydul.

Der Niederschlag, welchen die Perjodate der Alkalien in Eisenoxydulsalzen hervorbringen, ist bräunlich gelbes jodsaures Eisenoxyd.

Ueberjodsaures Mangan.

Dieses Salz existirt nicht. Trägt man Mangancarbonat in eine Auflösung von Ueberjodsäure, so verwandelt es sich in Mangansuperoxydhydrat, dem etwas jodsaures Manganoxydul beigemengt ist, während der Rest des letzteren aufgelöst bleibt und beim Verdunsten sich abscheidet.

Dasselbe Resultat entsteht beim Vermischen der Auflösung von Mangansalzen und überjodsauren Alkalien.

Ueberjodsaures Kobalt.

Trägt man frisch gefälltes Kobaltcarbonat in Ueberjodsäure, so verwandelt es sich in einen grünlich-braunen Körper, während die Flüssigkeit roth ist. Jener ist ein Gemenge von jodsaurem Kobalt und Kobaltsesquioxyd, und diese wird beim Verdunsten grün und läfst einen grünschwarzen Rückstand.

Aehnlich ist die Erscheinung, wenn man $K^4J^2O^9$ in überschüssiges $CoSO^4$ tropft. Verfährt man umgekehrt, so entsteht kein Niederschlag, sondern eine grüne Flüssigkeit.

Uebersicht der Sättigungsstufen der überjodsauren Salze.

1. Normale.

| $\dot{R}\,J\,O^4$ | $\ddot{R}\,J^2\,O^8$ |
|---|---|
| $K\,J\,O^4$ | $Sr\,J^2\,O^8 + 6\,aq$ |
| $Am\,J\,O^4$ | $Mg\,J^2\,O^8 + 10\,aq$ |
| $Na\,J\,O^4$ | $Cd\,J^2\,O^8$ |
| $Li\,J\,O^4$ | |
| $Ag\,J\,O^4$ | |

2. Dreifünftel-Perjodate.

$$\ddot{R}^5\,J^6\,O^{26} = \begin{cases} R\,J^2\,O^8 \\ 2\,R^2\,J^2\,O^9 \end{cases}$$

$Ba^5\,J^6\,O^{26} + 18\,aq$
$Sr^5\,J^6\,O^{26} + 14\,aq.$

3. Viersiebentel-Perjodate.

$$\ddot{R}^7\,J^8\,O^{35} = \begin{cases} R\,J^2\,O^8 \\ 3\,R^2\,J^2\,O^9 \end{cases}$$

$Ni^7\,J^8\,O^{35} + 49\,(63)\,aq.$

4. Halb-Perjodate.

| $\dot{R}^4\,J^2\,O^9$ | $\ddot{R}^2\,J^2\,O^9$ |
|---|---|
| $K^4\,J^2\,O^9$ M. u. Am. | $Ba^2\,J^2\,O^9$ |
| $K^4\,J^2\,O^9 + 9\,aq$ | $Ba^2\,J^2\,O^9 + 6\,aq$ |
| $Am^4\,J^2\,O^9 + 3\,aq$ | » $+ 7\,aq$ |
| $Na^4\,J^2\,O^9 + 3\,aq$ | $Sr^2\,J^2\,O^9 + aq$ |
| $Li^4\,J^2\,O^9 + 3\,aq$ | » $+ 4\,aq$ |
| $Ag^4\,J^2\,O^9 + 3\,aq$ | $Ca^2\,J^2\,O^9 + 9\,aq$ |
| » $+ aq$ | $Mg^2\,J^2\,O^9 + 15\,aq$ |
| | $Zn^2\,J^2\,O^9 + 6\,aq$ |
| | $Cu^2\,J^2\,O^9 + 6\,aq$ |
| | $Cd^2\,J^2\,O^9 + 9\,aq.$ |

5. Zweifünftel-Perjodate.

$$\ddot{R}^5 J^4 O^{19} = \left\{ \begin{matrix} 3R^2 J^2 O^9 \\ R^4 J^2 O^{11} \end{matrix} \right.$$

$Ba^5 J^4 O^{19} + 12\ aq$
$Zn^5 J^4 O^{19} + 14\ aq.$

6. Dreiachtel-Perjodate.

$$\ddot{R}^8 J^6 O^{29} = \left\{ \begin{matrix} 2R^2 J^2 O^9 \\ R^4 J^2 O^{11} \end{matrix} \right.$$

$Ba^8 J^6 O^{29} + 20\ aq$
$Ca^8 J^6 O^{29} + x\ aq$

7. Drittel-Perjodate.

$$\ddot{R}^3 J^2 O^{10}$$

$Pb^3 J^2 O^{10} + 2\ aq$
$Cd^3 J^2 O^{10} + 5\ aq$ (?)

8. Viertel-Perjodate.

$$\ddot{R}^4 J^2 O^{11}$$

$Mg^4 J^2 O^{11} + 6\ aq$
" $+ 9\ aq$
$Zn^4 J^2 O^{11} + aq$
$Cd^4 J^2 O^{11} + 3\ aq$
$Cu^4 J^2 O^{11} + 7\ aq$
$Hg^4 J^2 O^{11}$

9. Fünftel-Perjodate.

| | |
|---|---|
| $\dot{R}^5 J O^6$ | $\ddot{R}^5 J^2 O^{12}$ |
| $(H^5 J O^6)$ | $Ba^5 J^2 O^{12}$ |
| $(Na^5 J O^6)$ | $Sr^5 J^2 O^{12}$ |
| $Li^5 J O^6$ | $Ca^5 J^2 O^{12}$ |
| $Ag^5 J O^6$ | $Hg^5 J^2 O^{12}$ |
| | $Cu^5 J^2 O^{12} + 5\ aq.$ |

10. Sechstel-Perjodate.

$Fe^2 J^2 O^{13} + 21\ aq.$

Offenbar sind die normalen, die halb-, viertel- und fünftel-überjodsauren Salze als selbstständige Sättigungsstufen anzusehen, während die übrigen sich als intermediäre Verbindungen betrachten lassen.

## Ueberjodsäure.

Nach Magnus und Ammermüller krystallisirt sie aus ihrer wässrigen Auflösung, die durch Kochen nicht zersetzt wird. An der Luft zerfliefst sie nicht. Beim Erhitzen giebt sie Sauerstoff und Jodsäure, welche zuletzt in jenen und in Jod zerfällt.

Erst Bengieser erwähnt eines Wassergehalts der krystallisirten (aus dem Bleisalz erhaltenen) Ueberjodsäure, denn er sagt, sie schmelze bei 130° und krystallisire wieder beim Abkühlen, verliere bei 160° ihr Krystallwasser und verwandle sich bei 190° in Jodsäure. Indessen hat er die Menge des Wassers nicht bestimmt. Aufserdem behauptet er, im Widerspruch mit M. und A., dafs die Säure an der Luft zerfliefse.

Auch Langlois giebt an, sie sey leicht zerfliefslich; er bestätigt ihren Schmelzpunkt = 130°, und fügt hinzu, sie verliere bei 200° alles Wasser und einen Theil Sauerstoff, indem sie sich in Jodsäure verwandle. Diesen Gewichtsverlust fand er im Mittel von 4 Versuchen = 26,94 Proc. und schlofs daraus, die krystallisirte Säure enthalte 5 Aeq. Wasser.

Diese Angaben stimmen, wie man sieht, nicht ganz überein, und es war namentlich zu untersuchen, ob die Säure wirklich in Wasser und Anhydrid zerfällt.

Meine Versuche sind mit einer aus dem orangerothen Silbersalz erhaltenen Säure angestellt. Bekanntlich gewinnt man dieses Salz, $AgJO^4$, indem man die durch Fällung erhaltenen basischen Salze mit Salpetersäure digerirt, wobei der Farbenwechsel ein leichtes Kennzeichen gewährt. Man läfst das orangerothe krystallinische Salz sich absetzen, dekantirt die saure Flüssigkeit und behandelt es mit heifsem Wasser. Das braunrothe basische Salz, welches hierbei

entsteht, setzt sich schnell zu Boden. Man dampft die Auflösung der freien Säure im Wasserbade ein, und erhitzt die gelbliche Masse in demselben so lange, bis sie staubig, trocken und frei von Salpetersäure ist. Beim Behandeln mit kaltem Wasser scheidet sich eine Portion des orangerothen Silbersalzes aus, welches stets mit etwas jodsaurem Silber gemengt ist, weshalb man den Rückstand nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, mit heifsem Wasser behandelt. Das Abdampfen wird noch einmal wiederholt, und die trockne Säure in concentrirter Auflösung durch gelindes Verdampfen oder im Exsiccator krystallisirt.

Die Krystalle der Ueberjodsäure sind farblos und durchsichtig, allein sie *zerfliefsen* an der Luft, wie Bengieser und Langlois schon fanden, und lassen sich daher nur ganz oberflächlich bestimmen. Sie scheinen zwei- und eingliedrig zu seyn, und bilden rhombische Prismen $p$ mit starker Abstumpfung $b$ der scharfen Kanten, wodurch sie oft tafelartig werden, und tragen in der Endigung ein Flächenpaar $q$ mit schieflaufender auf die stumpfen Kanten von $p$ aufgesetzter Kante, zeigen also eine gipsähnliche Combination. Ich fand die ungefähren Werthe:

$$p : p = 154^{0}$$
$$p : b = 100 - 104^{0}$$
$$q : q = 118 - 120$$
$$q : b = 118 - 122$$
$$p : q = 114 - 115.$$

Ueber Schwefelsäure bleiben sie durchsichtig und verlieren selbst nach langer Zeit kein Wasser.

I.° 1,979 krystallisirte Säure, in einer kleinen Retorte vorsichtig erhitzt, schmolzen, entwickelten Sauerstoff und Wasser = 0,393, und hinterliefsen 1,453 Jodsäureanhydrid $J^{2}O^{5}$. Als 0,325 dieses letzteren volumetrisch geprüft wurden, lieferten sie 0,25 Jod = 76,9 Proc. (berechnet 76,05), dürfen daher wohl als rein betrachtet werden.

In Uebereinstimmung mit Langlois betragen Wasser und Sauerstoff 26,58 Proc.

$J^2O^7 + 5H^2O$

| | | | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 J | = 254 | = 55,70 | 73,26 | 73,42 | 56,47 |
| 5 O | 80 | 17,54 | | | |
| 2 O | 32 | 7,02 | | | |
| 5 aq | 90 | 19,74 | | 19,86 | |
| | 456 | 100. | | | |

II. Gewogene Mengen der Säuren (welche über Schwefelsäure getrocknet worden,) wurden im Trockenapparat (im Luftbade) einer höheren Temperatur ausgesetzt. Bei 100° waren sie noch fest und hatten nur etwa 0,5 Proc. verloren. Bei 133° jedoch waren sie geschmolzen, und der Verlust stieg dann unter lebhafter und vollständiger Zersetzung der Säure, wie folgende zwei Versuchsreihen ausweisen.

Verlust bei

| 1. | | 2. | |
|---|---|---|---|
| 133° = | 3,05 Proc. | | |
| » | 7,58 » | 133° — 136° | 11,62 Proc. |
| 135° | 15,39 » | | 17,48 » |
| » | 21,73 » | | 22,77 » |
| » | 23,03 » | | 24,50 » |
| 138° | 26,05 » | | 25,26 » |
| 140° | 26,28 » | | |
| 145° | 26,28 » | | |

Eine dritte Versuchsreihe, wobei die Säure im Oelbade erhitzt wurde, ergab dasselbe Resultat. Der Verlust wurde bei 138 bis 140° constant 26,4 Proc.

Die Produkte der Zersetzung sind Wasser, Sauerstoff (welcher stark ozonisirt ist), und Jodsäureanhydrid $J^2O^5$, dessen Menge in diesen Versuchen

73,72 — 74,74 — 73,6 Proc.

gefunden ist.

Es ist bemerkenswerth, wie sehr diese Erfahrungen mit früheren Angaben im Widerspruch stehen. Bengieser behauptet, die Säure verliere bei 160° ihr Krystallwasser und zerfalle bei 190° in Jodsäure und Sauerstoff. Langlois sagt, sie verliere bei 200 bis 210° alles Wasser und einen Theil des Sauerstoffs und verwandle sich in Jodsäure.

Wenn man das Verhalten der krystallisirten Ueberjodsäure zwischen 133° und 138° verfolgt, so sieht man, dafs die Wasserbildung und die Sauerstoffentwicklung fast gleichzeitig eintreten, und die Prüfung mit Silbersalzen lehrt, dafs die Jodsäurebildung von Anfang an stattfindet. Man kann daher behaupten, dafs der Körper $H^5JO^6$ kein Wasser als solches enthält, und dafs er bei keiner T. das Anhydrid $J^2O^7$ giebt.

Ich habe versucht, ob sich nicht aus der Auflösung der Säure in wasserfreiem Alkohol vielleicht $HJO^4$ erhalten lasse. Diese Auflösung erfolgt sehr leicht, allein die farblose Flüssigkeit bräunt sich bald, und bei dem gelindesten Erwärmen erfolgt eine heftige Reaktion, deren Endprodukt nichts als Jodsäure ist.

Eine Auflösung von Ueberjodsäure färbt sich beim Stehen schwach gelb und riecht stark nach Ozon. Kocht man die frisch bereitete Auflösung, so entwickelt sich kein Ozon, die Dämpfe haben keine Wirkung auf Jodkalium; nach einigen Tagen tritt aber (in verschlossenen Gefäfsen) der Ozongeruch der Flüssigkeit hervor.

Eine Auflösug des krystallisirten $NaJO^4$ verhält sich wie die Säure.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Auflösung der Säure, färbt sie stark gelb und entwickelt Chlor. Ich führe diefs ausdrücklich an, weil H. Rose das Gegentheil behauptet [1]). Ueberjodsaure Salze verhalten sich ebenso.

Eine wässerige Auflösung von schwefliger Säure scheidet aus derjenigen der krystallisirten Ueberjodsäure sowohl als ihrer Salze Jod aus, welches sich durch einen gröfseren Zusatz zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Auffallenderweise leugnet H. Rose auf die reducirende Wirkung der schwefligen Säure.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Säure und ihre Salze energisch.

Das Verhalten der überjodsauren Salze zu Jodkalium

1) *Traité complet t. I, p.* 623.

ist schon von H. Rose[1]) beobachtet worden. Die Lösungen beider färben sich gelb und geben mit jeder Säure eine Abscheidung von Jod. Ich bemerke hierbei ausdrücklich, dafs diefs nicht blos bei den sauer reagirenden normalen Salzen $RJO^4$, sondern auch bei den halb-basischen $R^4J^2O^7$, wiewohl hier in geringerem Grade, stattfindet. Diefs ist jedenfalls eine schwer zu erklärende Erscheinung.

100 Th. $KJO^4 = 55{,}2$ J gaben nach Zusatz überschüssigen Jodkaliums bei volumetrischer Prüfung 13,23 Proc. Jod zu erkennen ($\frac{1}{8}$ der angezeigten Menge). 100 Th. $NaJO^4 + 3$ aq $= 47{,}4$ J gaben 11,05 und 11,34 Proc. Jod.

Die durch KJ freigemachte Menge Jod beträgt hiernach bei beiden Salzen 24 Proc. oder fast $\frac{1}{4}$ ihres Jodgehalts, gleichsam als wären $8RJO^4$ in $R^8J^6O^{25}$ und $2H^5JO^6$ zerlegt worden.

*Ueberchlorsäure* in concreter Form ist $HClO^4$; überchlorsaure Salze sind $\dot{R}ClO^4$ oder $\ddot{R}Cl^2O^8$.

*Ueberjodsäure* in concreter Form ist $H^5JO^6$; überjodsaure Salze sind sehr mannigfach, vorzugsweise aber

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\dot{R}JO^4$ | $\dot{R}^4J^2O^9$ | | $\dot{R}^5JO^6$ |
| $\ddot{R}J^2O^8$ | $\ddot{R}^2J^2O^9$ | $\ddot{R}^4J^2O^{11}$ | $\ddot{R}^5J^2O^{12}$ |

Wir haben weder Recht noch Grund zu der Behauptung, es müsse eine besondere Ueberjodsäure für jede einzelne Salzreihe geben, also

$$HJO^4,\ H^4J^2O^9,\ H^8J^2O^{11},$$

und nichts ist unwahrscheinlicher, als die Voraussetzung, die krystallisirte Säure sey

$$HJO^4 + 2H^2O,$$

denn mit gleichem Recht wäre sie

$$H^4J^2O^9 + 3H^2O \text{ oder } H^8J^2O^{11} + H^2O$$

etc.

Die Bildung der verschiedenen Sättigungsstufen erfolgt aus der Säure $H^5JO^6$ und den Basen:

1) A. a. O. S. 264.

$$H^5JO^6 + HRO = RJO^4, \quad 3H^2O$$
$$2H^5JO^6 + 4HRO = R^4J^2O^9, \quad 7H^2O$$
$$2H^5JO^6 + 8HRO = R^8J^2O^{11}, \quad 9H^2O$$
$$H^5JO^6 + 5HRO = R^5JO^6, \quad 5H^2O$$

Aber äufsere Umstände, Temperatur, Gegenwart freier Säure, Löslichkeit des Salzes oder Zersetzbarkeit durch Wasser, ändern zuweilen den Erfolg. So fällt aus $NaJO^4$ durch $AgNO^3$ niemals $AgJO^4$, oder durch $BaN^2O^6$ niemals $BaJ^2O^8$, sondern entweder

$$NaJO^4 + 2H^2O + 5AgNO^3 = \begin{cases} Ag^5JO^6 \\ NaNO^3 \\ 4HNO^3 \end{cases}$$

oder

$$2NaJO^4 + H^2O + 4AgNO^3 = \begin{cases} Ag^4J^2O^9 \\ 2NaNO^3 \\ 2HNO^3. \end{cases}$$

Die Existenz einer Säure in concreter Form ist keine Nothwendigkeit. Ist sie vorhanden, so *erscheint sie als das Wasserstoffglied irgend einer Salzreihe.* Ueberchlorsäure und Ueberjodsäure sind in dieser Hinsicht ganz verschieden, und schwerlich wird Jemand die Salze $R^5JO^6$ deswegen als normale (neutrale) bezeichnen, weil ihnen zufällig das Säuremolekül angehört.

## III. *Krystallform und optisches Verhalten des halb-überjodsauren Kalis*, $K^4J^2O^9 + 9$ aq.; *von C. Rammelsberg.*

Die Krystalle dieses Salzes, durch Gröfse und Flächenreichthum ausgezeichnet, gehören zum *eingliedrigen* System. Sie sind in Fig. 1 bis 4 Taf. VI dargestellt. Obwohl bei vielen die Zone *a b p* die herrschende ist, so sind doch manche seltsam unsymmetrisch ausgebildet (Fig. 2). Es ist angenommen, resp. durch die vorhandenen Zonen bestimmt:

| | | |
|---|---|---|
| $o = a : b : c$ | $p = a : b : \infty c$ | $a = a : \infty b : \infty c$ |
| $o' = a : b' : c$ | $p' = a : b' : \infty c$ | $b = b : \infty a : \infty c$ |
| $y = a : b : \frac{1}{2} c$ | $q = b : c : \infty a$ | $c = c : \infty a : \infty b$ |
| $x = \frac{1}{3} a' : b : c$ | $q' = b' : c : \infty a$ | |
| | $r = a : c : \infty b$ | |

Hr. Dr. P. Groth hat die Güte gehabt, die Krystalle zu messen, zu berechnen und optisch zu untersuchen, wofür ich ihm zu grofsem Dank verpflichtet bin.

| | Berechnet | Beobachtet | |
|---|---|---|---|
| | | Groth | Rg. |
| $a : b =$ | 85° 15′,5 | 85° 21′ | |
| $a : p =$ | | *148 54,5 | 149° 0′ |
| $a : p' =$ | 151 16,5 | 151 17,5 | 151 26 |
| $b : p =$ | | *116 21 | 116 48 |
| $b' : p' =$ | 123 38 | 123 16 | 123 30 |
| $p : p' =$ | 120 11 | 120 12 | 120 30 |
| $b : c =$ | 99 7 | | |
| $q : b =$ | 127 35 | 127 28 | 127 33 |
| $q : c =$ | 149 59 | | |
| $q' : c =$ | 146 43 | | 146 38 |
| $q' : b' =$ | 114 10 | 113 48 | 114 15 |
| $q : q' =$ | 118 15 | | 118 35 |
| $a : c =$ | 57 17 | | |
| $r : a =$ | 120 53 | 120 52 | 121 25 |
| $r : c =$ | 116 24 | | |
| $p : c =$ | 66 10 | 66 5 | |
| $o : p =$ | 129 35 | 129 29 | |
| $o : c =$ | 116 34 | 116 35 | |
| $y : c =$ | 145 15,5 | 145 24 | |
| $y : o =$ | 151 19 | 151 11 | |
| $p' : c =$ | 58 4 | | |
| $o : o' =$ | 117 0 | 116 52 | 117 4 |
| $o : b =$ | | *124 34 | 124 58 |
| $o : r =$ | 149 39 | 149 34,5 | 149 36 |
| $o' : b' =$ | 118 26 | 118 33 | 118 36 |
| $o' : r =$ | 147 21 | 147 14 | 147 28 |
| $r : b' =$ | | * 94 13 | 94 26 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $a : q$ | $= 118^0\ 17'$ | $118^0\ 22'$ | $118^0\ 50'$ |
| $a : o$ | $=$ | $*112\ 27$ | $113\ 22$ |
| $o : q$ | $= 129\ 16$ | $129\ 14$ | $129\ 20$ |
| $a' : x$ | $= 163\ 35$ | $162\ 58$ | |
| $a : q'$ | $= 116\ 58{,}5$ | | |
| $a : o'$ | $= 119\ 49$ | $119\ 50$ | $119\ 32$ |
| $q : p'$ | $= 134\ 1$ | $133\ 43$ | |
| $q : r$ | $= 112\ 44$ | $112\ 39{,}5$ | |
| $q' : r$ | $= 111\ 42{,}5$ | $111\ 53$ | |
| $y : a$ | $= 87\ 19$ | | |
| $x : c$ | $= 136\ 3$ | | |
| $x : o$ | $= 83\ 58$ | $84\ 38.$ | |

Hieraus folgt das Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0{,}6763 : 1 : 0{,}7125$$

und die Winkel der Axenebenen und der Axen selbst

| | |
|---|---|
| $A = 99^0\ 6',7$ | $\alpha = 97^0\ 47',5$ |
| $B = 57\ 16{,}4$ | $\beta = 57\ 34{,}8$ |
| $C = 85\ 15{,}5$ | $\gamma = 90\ 12{,}2$ [1]) |

Als nicht immer vorhandene Flächen sind $q$, $q'$, namentlich aber $c$ und $y$ zu bezeichnen.

Die Krystalle sind mit $a$ oder mit $b$ aufgewachsen. Ihre Flächen sind glänzend und glatt, mit Ausnahme von $b$, welches matt, und von $x$, welches überdies gekrümmt ist.

Häufig sind Zwillinge: Zwei Krystalle sind mit $b$ verwachsen und liegen symmetrisch gegen diese Fläche (Fig. 4). Die Zwillingswinkel sind

| | Berechnet | Beobachtet Gr. | Rg. |
|---|---|---|---|
| $o : (o)$ | $= 110^0\ 52'$ | $110^0\ 45'$ | |
| $a : (a)$ | $= 170\ 31$ | $170\ 36$ | $170^0\ 35'.$ |

Häufig beobachtet man diese Zwillingsbildung an unsymmetrischen Krystallen (Fig. 2), an denen dann der zweite links ganz schmal angewachsen ist, so dafs an Stelle der schmalen $o'$ eine Fläche auftritt, welche gegen $b'$ dieselbe Neigung, wie $o : b$ hat, mithin ein $o$ des linken Kry-

1) Hier, gleichwie in den Zeichnungen, ist die Axe $a$ nach vorn aufwärts gerichtet, d. h. die obere basische Endfläche $c$ fällt nach hinten.

stalls ist. Auch die Flächen *r* und *p* des letzteren sind, wiewohl sehr schmal, vorhanden. Bisweilen tritt in einem nach der Horizontalzone prismatischen Krystall eine Zwillingslamelle auf.

Spaltbarkeit nicht deutlich.

Platten, nach *a* und *b* geschliffen, zeigen eine der beiden von einander sehr weit abstehenden optischen Axen. Die erste Mittellinie, unten vorn austretend (Stellung in Fig. 7) macht mit einer Normalen auf *o* einen Winkel von 105°, und mit einer Normalen auf *a* einen solchen von etwa 10°. Die Ebene der optischen Axen, mit *o* fast parallel, bildet mit *a* einen Winkel von 60 bis 70°, mit *o* einen Winkel von höchstens 10°.

Der Winkel der Axen, welcher nur in Oel bestimmt werden konnte, wurde bei einer Platte, die sehr genau senkrecht zur ersten Mittellinie war, = 78° 30′ gefunden. Bei einer anderen, nicht genau senkrecht zur zweiten Mittellinie geschliffenen, fand sich der stumpfe Axenwinkel in Oel = 105°.

Hieraus folgt der wahre Axenwinkel

$$2Va = 77° 10'$$

und der mittlere Brechungsexponent des Salzes

$$\beta = 1{,}501.$$

(Wegen der schwachen Dispersion wurde nur weifses Licht verwendet.)

Die Farbenerscheinungen bei der zur ersten Mittellinie senkrechten Platte, gesehen in Oel, waren bei 45° Drehung der Axenebene gegen die gekreuzten Nicols, die folgenden: An einem Ringsystem war der Hyperbelzweig ungefärbt, und von den Ringen nur die Innenseite des ersten an der oberen Hälfte blau, unten roth gefärbt. Der zweite Hyperbelzweig war aufsen roth, an der oberen Hälfte sehr intensiv, gesäumt, innen blau, welche Farbe hier in der untern Hälfte sehr intensiv erschien. Das Innere des ersten Ringes war oben roth, unten blau. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark.

## IV. *Ueber die Gesetze regelmäfsiger Verwachsung mit gekreuzten Hauptaxen am Quarze; von G. Jenzsch.*

(Fortsetzung der Abhandlung in Bd. CXXX, S. 597 ff.)

*VII. Gesetz. — Ebene der Hauptaxen beider Krystalle parallel einer Fläche des hexagonalen Prismas b und zweimal je zwei Dihexaëder Polkanten mit einander parallel.*

Hr. Breithaupt erwähnt in seinem vollständigen Handbuche der Mineralogie Bd. 3, S. 666: »Noch giebt man ein anderes Gesetz an, Drehungsaxe senkrecht auf $\frac{3}{2}R'$, Drehungswinkel = 180°«. Leider konnte ich in der mir zu Gebote stehenden Quarz-Literatur darüber weitere Angaben nicht finden, was ich um so mehr beklage, als dieses Zwillingsgesetz besonders um deswillen beachtenswerth erscheint, weil bei ihm die in so vieler Hinsicht wichtige Rhombenfläche ($\frac{3}{4}R'$ Breithaupt's, $2P2$ Naumann's) als Zwillingsfläche aufgeführt wird.

Bei Betrachtung eines in meinem Besitz befindlichen, mit kleinen Quarzkrystallen ganz überdeckten weingelben Flufsspath-Stückes zog daher ein von demselben abgebrochener kleiner, aus einem etwa $1\frac{1}{2}^{mm}$ und einem etwa $1\frac{1}{4}^{mm}$ langen, $1^{mm}$ breiten Quarzkrystalle gebildeter Zwilling meine Aufmerksamkeit auf sich.

Ich fand nämlich nicht allein, dafs an beiden Krystallen je ein Säulenflächenpaar mit einander spiegelt, sondern das Reflexionsgoniometer lehrte mir auch, dafs bei ihnen je zwei Dihexaëderflächen in einer Zone liegen.

Aufser den bei beiden Krystallen auf die erwähnten zusammenspiegelnden Säulenflächen gerad aufgesetzten Dihexaëder-Flächen, welche man bei jedem der beiden Krystalle als die mittlere Dihexaëder-Fläche betrachten möge, ist es am gröfseren Krystalle die ihr links, am kleineren dagegen die ihr rechts anliegende Dihexaëder-Fläche, welche

dieser, einer Dihexaëder-Polkante parallelen Zone angehören. Gleichzeitig liegen an dem Zwillinge noch in derselben Zone je eine der nicht in der Ebene der Hauptaxen liegenden Flächen des hexagonalen Prismas *b*. Der Winkel der einander kreuzenden Hauptaxen wurde mittelst des Fadenkreuz-Goniometers zu 49° bestimmt und das Wollaston'sche Reflexions-Goniometer ergab für den von den beiden auf die in der Hauptaxenebene liegenden Prismenflächen gerad aufgesetzten Dihexaëderflächen eingeschlossenen Winkel

29° 35′

was mit der Rechnung, welche

29° 34′

erfordert, übereinstimmt.

In der schematischen zum VII. Gesetze gehörigen Figur auf Taf. II[1]) sind beide Krystalle als vollkommen ausgebildet und einander durchdringend dargestellt. Projectionsebene der Figur ist die einer Fläche des hexagonalen Prismas *b* [d. i. der gewöhnlichen Quarzsäule (∞P Naumann's)] parallele Ebene der der Rechnung zu Folge, unter Winkeln von

48° 54′ und 131° 6′

einander kreuzenden Hauptaxen.

Eine zwischen dem von letzteren eingeschlossenen spitzen Winkel und dem 42° 17′ betragenden Neigungswinkel einer Polkante des Quarz-Dihexaëder gegen die Hauptaxe bestehende nahe Beziehung verdient erwähnt zu werden. Es ist nämlich

$$\mathrm{tg}\frac{48^\circ 54'}{2} = \frac{\mathrm{tg}\,42^\circ 7'}{2}$$

$$0{,}4547 = \frac{0{,}9094}{2}.$$

Bei diesem VII. Gesetze hat man es mit zwei Zwillingszonen zu thun, deren beiderseitige Zwillingszonenlinien in der Ebene der einander kreuzenden Hauptaxen zu einer geraden Linie projicirt erscheinen, wie dies bei der zum VII. Gesetze gehörigen Figur auf Taf. II durch die zu beiden Seiten der Figur angebrachten, mit Pfeilspitzen verse-

1) Schon dem Heft V beigegeben.

henen Richtungslinien angedeutet ist. Beide Zwillingszonenlinien liegen je einer Dihexaëder-Polkante parallel und schneiden einander, wie leicht ersichtlich, unter

$$108^{\circ}\ 43'$$

d. i. dem Complementswinkel der doppelten Neigung der in Parallelismus befindlichen Dihexaëder-Polkanten zur Ebene der Hauptaxen.

Einer jeden Zone gehören 8 Dihexaëder-Flächen und 4 (zwei einspringende Winkel bildende) Flächen des hexagonalen Prismas *b* an. Die Ebene der Zwillingszonenlinien steht winkelrecht auf der Ebene der Hauptaxen und entspricht einer Rhombenfläche *s*.

Die zu Seite 611 des Bandes CXXX gehörige Tabelle zeigt, dafs

Gesetz IV und Gesetz III,
» V » » II,
» VI » » I

grofse Analogien darbieten. Gesetz VII steht isolirter, denn einen Pendant — bezogen auf die einer Fläche des hexagonalen Prismas *a* ($\infty P2$ Naumann's) entsprechende Ebene der Hauptaxen — aufzustellen, ist nicht wohl zulässig, da beide Krystalle sich völlig in Parallelismus befinden würden.

Das erwähnte Stück Flufsspath unbekannten Fundorts, von welchem der vorstehend beschriebene kleine Zwilling nach dem VII. Gesetze abgebrochen ist, verdient es, hier noch näher besprochen zu werden. Ich fand nämlich an demselben noch zwei Zwillinge nach dem VI. (Zwickauer) Gesetze, so wie einen Zwilling nach dem V. und einen nach dem IV. Gesetze regelmäfsiger Verwachsung mit gekreuzten Hauptaxen. Das Stück besteht aus einigen weingelben Flufsspath-Hexaëdern von etwa $15^{mm}$ Seite, ganz überdeckt mit kleinen Quarz-Krystallen, von denen viele mit einer Säulenfläche auf den Hexaëder-Flächen des Flufsspathes aufliegen. Auf dem Quarz sitzen an mehreren Stellen sattelförmig geschweifte primäre Rhomboëder von Braunspath und noch jünger als diese, ganz kleine lebhaft glänzende wasserhelle mono-

kline Krystallnadeln, welche sehr weich sind und die ich für Gyps halten möchte, wofür auch das Verhalten im Mikroskop-Polarisationsapparate spricht.

An zwei Hexaëderflächen des Flufsspaths beobachtete ich je einen der erwähnten Quarzzwillinge nach dem VI. Gesetze. Bei jedem derselben stofsen zwei etwa $1\frac{1}{2}^{mm}$ lange und $1^{mm}$ breite Quarzkrystalle unter dem diesem Gesetze entsprechenden stumpfen Hauptaxen-Winkel Knie-förmig zusammen, und die den in der Ebene der Hauptaxen liegenden prismatischen Flächen gerad aufgesetzten Dihexaëder-Flächen bilden an der Zusammenwachsungsstelle einspringende Winkel.

Der Quarzzwilling nach dem IV. sowie der nach dem V. Gesetze regelmäfsiger Verwachsung mit gekreuzten Hauptaxen sitzen ebenfalls auf Hexaëderflächen des Flufsspathes auf. An beiden Zwillingen stofsen die kleinen etwa $1\frac{1}{2}^{mm}$ langen und $1^{mm}$ breiten Krystalle unter dem diesem Gesetze entsprechenden stumpfen Winkel zusammen.

In dem Aufsatze (Bd. XXX, S. 597 ff.) hob ich besonders hervor, dafs das IV. Gesetz eigentlich nur ein specieller Fall des V. Gesetzes sey und fügte zur Veranschaulichung jenes IV. Gesetzes auf Taf. IX, Fig. 6 rechts unten die Zeichnung eines Vierlingskrystalles bei. Statt dessen halte ich es für correcter, zur Erläuterung des IV. Gesetzes:

„*Ebene der Hauptaxen parallel einer Fläche des hexagonalen Prismas b, und je zwei Flächen des Hauptrhomboëders miteinander parallel*“,

die Zeichnung eines Zwillingskrystalles Taf. II zu entwerfen, bei welchem die beiden einander unter 95° 26′ durchdringenden Krystalle in Bezug auf die Lage der *P* und *z* Flächen (Haupt- und Gegen-Rhomboëder) gleichartig orientirt sind.

Da sich die Figur nun aber genau so verhält, wie der von Hrn. Des Cloizeaux beschriebene Dauphiné'er Zwilling (Fig. 69 seines *Mémoire sur la cristallisation et la structure intérieure du Quartz, Paris* 1855) und die von Hrn. Q. Sella besprochene Zwillinge von Transversella

(Fig. 51 bis 54 auf Taf. VI seiner Abhandlung: *Studii sulla mineralogia Sarda, Torino* 1856), so gehören nothwendig die obengenannten Zwillingskrystalle dem IV. Gesetze an, dem IV. Gesetze selbst aber gebührt der Autorname: [Des Cloizeaux-Sella].

Vom historischen Gesichtspunkte aus kann dieſs nur willkommen geheißen werden da nun bei dem ganz allgemein gehaltenen V. Gesetze: »*Ebene der Hauptaxen parallel einer Fläche des hexagonalen Prismas b, und je zwei Dihexaëder-Polkanten*[1]*) miteinander parallel*« der Name des ersten Entdeckers dieses Gesetzes: C. S. Weiſs als Autorname zur Geltung kommt.

Die Bd. CXXX S. 604 bis 609 gegebenen Beschreibungen sind sonach mit einziger Ausnahme der so eben angeführten zum IV. Gesetze [Des Cloizeaux-Sella] gehörigen Fälle, dem V. Gesetze [C. S. Weiſs] zuzurechnen.

Es gehören also nicht allein die von Hrn. Weiſs zuerst beschriebenen Zwillinge, bei welchen beide Krystalle in Bezug auf die *P* und *z* Flächen gleichartig orientirt sind, sondern auch alle die Zwillingskrystalle, bei denen man nicht mit Sicherheit die *P* und *z* Flächen von einander zu unterscheiden vermag, zum V. Gesetze [C. S. Weiſs], von welch' letzterem freilich das IV. Gesetz [Des Cloizeaux-Sella], wie schon oben erwähnt, streng genommen auch nur ein specieller Fall ist.

Von Interesse erscheint es, daſs an einem und demselben Stücke die sämmtlichen Gesetze regelmäſsiger Verwachsung, bei denen die *Ebene der Hauptaxen beider einander kreuzenden Krystalle parallel einer Fläche der gewöhnlichen Quarzsäule b* (∞*P Naumann's*) *ist, angetroffen worden sind.*

Da man aus der vorstehenden Beschreibung des VII. Gesetzes ersieht, daſs in meiner oben citirten Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. CXXX) auf S. 610 und 611 bei Beschreibung des VI. (Zwickauer) Gesetzes irrthümlicher Weise eine Vermischung des VI. und VII. Gesetzes stattgefunden

1) Oder auch: zweimal je zwei Dihexaëder-Flächen.

hat, so erlaube ich mir statt des a. a. O. Gesagten die Charakteristik des VI. Gesetzes zu wiederholen und nachstehende eingehende Beschreibung desselben anzuschliefsen.

*VI. (Zwickauer) Gesetz. — Ebene der Hauptaxen parallel einer Fläche des hexagonalen Prismas b, und zwei Dihexaëder-Polkanten des einen, mit zwei Kanten des hexagonalen Prismas b des anderen Krystalles parallel.*

Bei Untersuchung der die Hohlräume des Melaphyrs von Nieder-Cainsdorf bei Zwickau auskleidenden, oft etwas Nadeleisenerz umschliefsenden Quarz-Krystalle fand ich einen etwa $2^{cm}$ im gröfsten Durchmesser habenden, kurzsäulenförmigen, nur an einem Pole ausgebildeten Krystall, welcher mit einem anderen, etwa $6^{mm}$ grofsen, ebenfalls nur an einem Pole ausgebildeten, kurzsäulenförmigen Quarz-Krystalle der Art verwachsen ist, dafs man an beiden Krystallen je eine Säulenfläche mit einander spiegeln sieht. Die Dihexaëder-Flächen namentlich des gröfseren Krystalles sind etwas gerundet und setzen der genauen Messung mittelst des Reflexions-Goniometers Schwierigkeiten entgegen.

Im Mittel mehrerer Beobachtungen erhielt ich demohnerachtet für den sich zu $61^\circ 53'$ berechnenden Winkel, welchen die rechts und links von den auf die zusammenspiegelnden Prismenflächen gerad aufgesetzten Dihexaëder-Flächen mit einander bilden,

$$180^\circ - 118^\circ 5' = 61^\circ 55'.$$

Neuerdings habe ich auch noch den Winkel, unter welchem die auf die zusammenspiegelnden Prismenflächen gerad aufgesetzten Dihexaëder-Flächen zusammenstofsen, am Reflexions-Goniometer bestimmt. Um bei der oben erwähnten Unebenheit der Flächen dennoch ein möglichst genaues Resultat zu erzielen, wurden die Krystallflächen geschwärzt und nur zwei kleine gut spiegelnde ebene Stellen in der Nähe der prismatischen Flächen frei gelassen. Die Messung ergab mir

$$180^\circ - 25^\circ 48' = 154^\circ 12',$$

was mit der Rechnung übereinstimmt.

Endlich wurde noch mittelst des Anlegegoniometers der sich zu 42° 17′ und 137° 43′ berechnende Winkel, unter welchem beide Quarzkrystalle in der Ebene der Hauptaxen einander kreuzen, zu

$$42\tfrac{1}{3}^{\circ}$$

gefunden.

In der schematischen zum VI. Gesetze gehörigen Figur auf Taf. II sind beide Krystalle als vollkommen ausgebildet und einander durchdringend dargestellt. Projectionsebene der Figur ist die einer Fläche des hexagonalen Prismas *b* [der gewöhnlichen Quarzsäule ($\infty P$ Naumann's)] parallele Ebene der einander kreuzenden Hauptaxen.

Der spitze Winkel, unter dem letztere einander schneiden, entspricht dem Neigungswinkel einer Polkante des Quarzdihexaëders gegen die Hauptaxe und ist also bei vorliegendem VI. (dem Zwickauer) Gesetze gerade *halb so grofs* als bei dem V. und IV. Gesetze [Weifs und Des Cloizeaux-Sella].

Das VI. (Zwickauer) Gesetz ist ein Pendant zum I. (Zinnwalder) Gesetze, denn während bei diesem:

*zwei*
*Dihexaëder-Flächen*
*des einen mit*
*zwei Flächen des Prismas b*
*des anderen Krystalles*
*parallel* [1])

sind, findet man bei jenem:

1) Während in der zu S. 611, Bd. CXXX gehörigen Tabelle die Charakteristik des I. Gesetzes völlig richtig aufgeführt ist, hat mein Schreiber beim Copiren meines mit Abbreviaturen geschriebenen Manuscriptes irrthümlicher Weise bei der zum I. (Zinnwalder) Gesetze gehörigen Ueberschrift — a. a. O. S. 598 Z. 16 und 17 von oben — ebenso wie in dem Texte selbst — S. 599, Z. 6 und 7 von unten — dem unmittelbar darauf folgenden II. (Reichensteiner) Gesetze die Worte entlehnt: »*je zwei Dihexaëder-Flächen mit einander parallel*«; ich erlaube mir auf diesen unverzeihlichen Schreibfehler hierdurch aufmerksam zu machen und bitte statt dessen zu setzen: *zwei Dihexaëder-Flächen des einen mit zwei Flächen des Prismas b des anderen Krystalles parallel.*

*zwei*
*Dihexaëderpolkanten*
*des einen mit*
*zwei Kanten des Prismas b*
*des anderen Krystalles*
*parallel.*

Bei dem VI. (Zwickauer) Gesetze hat man es mit zwei Zwillingszonen zu thun, deren jeder 4 Dihexaëder-Flächen und 8 Flächen des hexagonalen Prismas *b* angehören.

Die beiden Zwillingszonenlinien sind parallel zur Ebene der Hauptaxen und schneiden einander unter

$$137^{\circ}\,43',$$

d. i. dem Complementswinkel der Neigung einer Polkante des Quarzdihexaëders gegen die Hauptaxe.

Als Nachtrag zu der Bd. CXXX, S. 611 beigefügten Tabelle »schematische Darstellung der am Quarze vorkommenden sechs Gesetze regelmäfsiger Verwachsung mit gekreuzten Hauptaxen« habe ich auf der folgenden Seite ein Schema entworfen, welches die Charakteristik des VI. und VII. Gesetzes enthält.

Ebene der Hauptaxen beider Krystalle parallel einer Fläche des hexagonalen Prismas *b* (∞*P* Naumann's) und

VII.

Zweimal je zwei Dihexaëderpolkanten mit einander parallel;

***Siebentes Gesetz.***
(Breithaupt's Min. III, 666.)

Winkel der Hauptaxen 48° 54′, entsprechend dem Doppelten von dem Winkel, dessen Tangente die halbe Tangente des Neigungswinkels einer Polkante des Quarzdihexaëders gegen die Hauptaxe ist, denn es ist

$$\operatorname{tg}\frac{48° 54'}{2} = \frac{\operatorname{tg} 42° 17'}{2}$$

Zwei Zwillingszonenlinien liegen je einer Dihexaëder-Polkante parallel und schneiden einander unter 108° 43′, (d. i. dem Complementswinkel der doppelten Neigung der in Parallelismus befindlichen Dihexaëder-Polkanten zur Ebene der Hauptaxen.)

Die einer Rhombenfläche *s* entsprechende Ebene beider ist winkelrecht zur Ebene der Hauptaxen.

VI.

Zwei Dihexaëderpolkanten des einen mit zwei Kanten des Prismas *b* des anderen Krystalles parallel;

***Sechstes*** (Zwickauer) ***Gesetz.***
(Jenzsch.)

Winkel der Hauptaxen 42° 17′, entsprechend dem Neigungswinkel einer Polkante des Quarzdihexaëders gegen die Hauptaxe.

Zwei Zwillingszonenlinien parallel zur Ebene der Hauptaxen schneiden einander unter 137° 43′ (d. i. dem Complementswinkel der Neigung einer Polkante des Quarzdihexaëders gegen die Hauptaxe).

Für die Charakteristik der a. a. O. und vorstehend besprochenen sieben Gesetze regelmäfsiger Verwachsung mit gekreuzten Hauptaxen war es bei dem von mir eingeschlagenen Wege nicht nöthig zu complicirten Flächen-Ausdrücken Zuflucht zu nehmen. Die gewöhnlich am Quarze vorkommenden Gestalten, nach denen auch die Blätterbrüche gehen: Dihexaëder (beziehentlich Rhomboëder und Gegenrhomboëder) und Prisma $b$ ($\infty P$ Naumann's) sind dazu ausreichend, wie sich aus nachstehender Uebersicht ergiebt, in welcher die römischen Zahlen die Nummern der Gesetze andeuten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | Zweimal je zwei Dihexaëderpolkanten mit einander parallel. | VII Breithaupt's Min. III, 666. |
| Zwei Dihexaëderflächen des einen mit zwei Flächen des Prismas *b* des anderen Krystalles parallel. | I Jenzsch | Zwei Dihexaëderpolkanten des einen mit zwei Kanten des Prismas *b* des anderen Krystalles parallel. | VI Jenzsch |
| Je zwei Dihexaëderflächen mit einander parallel. | II G. Rose | Je zwei Dihexaëderpolkanten **) mit einander parallel. | V C. S. Weiss |
| Je zwei Polkanten *) des Hauptrhomboëders mit einander parallel. | III Q. Sella | Je zwei Flächen des Hauptrhomboëders mit einander parallel. | IV Des-Cloizeaux Sella |

*) oder auch: zweimal je zwei Hauptrhomboëderflächen

**) oder auch: zweimal je zwei Dihexaëderflächen

Da bekanntlich die meisten Krystallflächen mannigfache, zum Theil auf innere Structurverhältnisse zurückzuführende Unebenheiten zeigen und nur äufserst selten sich als vollkommene Ebenen erweisen, so darf man sich durchaus nicht wundern, wenn bei Zwillingskrystallen das von den üblichen Theorien der Zwillingsbildung geforderte völlige Zusammenspiegeln der betreffenden Flächen beider mit einander regelmäfsig verwachsenen Krystalle nicht gleichzeitig an allen Stellen stattfindet.

Zwei *unebene* Krystallflächen können *nie* und unter keiner Richtung überall völlig zusammenspiegeln. Das Zusammenspiegeln findet immer nur für einzelne Stellen statt. Je nachdem man den zu beobachtenden Zwillingskrystall etwas hin und herwendet, wird man finden, dafs bald diese, bald jene Stelle des einen Krystalles bald mit dieser, bald mit jener Stelle des anderen Krystalles zusammenspiegelt, und es nimmt auf den ersten Anblick nicht selten den Anschein, als ob die betreffenden Flächen statt in einer Ebene zu liegen, unter geringen Neigungen ein-, beziehentlich ausspringende Winkel bilden.

Will man nicht Alles als gesetzlose Zufälligkeiten betrachten, so ist man genöthigt, die Zwillingsflächen-Dreh-Theorie *ganzer* Krystalle aufzugeben. Ebenso wie jeder Krystall als aus einer, oft ungemein grofsen Anzahl kleiner Krystallindividuen constituirt zu betrachten ist, so dürften in der Regel die Zwillingskrystalle aus einer gröfseren Anzahl nach bestimmten gesetzmäfsigen Richtungen angeordneten Krystallindividuen bestehen.

## V. *Ueber die relative Wärmecapacität der Verbindungen zweiter Ordnung; von P. Kremers.*

Die hiernächst zusammengestellten, der mittleren Temperatur [1]) entsprechenden Wärmecapacitäten sind berechnet aus den früher (Bd. 134, S. 284) angeführten Atomgewichten und der im Folgenden näher bezeichneten specifischen Wärmen [2]). Der leichtern Uebersicht wegen sind die mit einander zu vergleichenden Wärmecapacitäten in jedem der folgenden Schemata bezeichnet durch das die einzelnen Verbindungen unterscheidende Atom, während der mit diesem Atome verbundene und den einzelnen Verbindungen gemeinschaftliche Atomencomplex dem Schema überschrieben ist.

Die Wärmecapacitäten der Verbindungen [3])

$O, CO_2$

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | Na<br>13,7 | K<br>14,4 | | | Rb<br>14,2 | | | Cs | | | | Tl |
| Mg<br>9,32 | Zn | Cd | | | | | | | | | | |
| Ca<br>10,2 | Sr<br>10,7 | Ba<br>10,7 | | | | | | | | | | |

1) d. h. bei etwa 50°.

2) Die dem Namen eines Beobachters folgende Zahl bezeichnet das Jahr der Publication. Wo eine solche Zahl fehlt, ist die Beobachtung dem Handbuche von Gmelin entnommen.

3) $NaO, CO_2 = 0{,}259$ Mittel aus 0,246 Kopp 64 und 0,273 Regnault.
$KO, CO_2 = 0{,}209$ Mittel aus 0,205 Neumann (Pape 65) und 0,206 Kopp 64 und 0,216 Regnault.
$RbO, CO_2 = 0{,}123$ Kopp 64.
$MgO, CO_2 = 0{,}222$ hexagonal Neumann.
$CaO, CO_2 = 0{,}204$ rhombisch Mittel aus 0,202 Neumann 0,203 Kopp 64 und 0,208 Regnault.
» $= 0{,}207$ hexagonal Mittel aus 0,205 Neumann 0,206 Kopp 64 und 0,209 Regnault. (Wärmecapacität = 10,4.)

sind in Fig. 1, Taf. VI graphisch dargestellt, indem die Abscissen dem Gewichte der die einzelnen Verbindungen unterscheidenden Atome und die Ordinaten der Wärmecapacität der Verbindungen entsprechen. Der den einzelnen Verbindungen gemeinschaftliche Atomencomplex befindet sich am Ende der Linien erster Richtung, welche durch ausgezogene Curven dargestellt sind, um sie von den durch strichirte Curven dargestellten Linien zweiter Richtung leicht unterscheiden zu können.

Wird der durch das gemeinschaftliche Atom O bezeichnete Theil der frühern (Bd. 132, Taf. VII) Fig. 1 mit dem durch den gemeinschaftlichen Atomencomplex O, $CO_2$ bezeichneten Theile der vorliegenden Fig. 1 verglichen, so wird die Curve zweiter Richtung Mg Ca der frühern Figur durch den zu O hinzutretenden Atomencomplex $CO_2$ von der Abscissenaxe entfernt, während den Differenzen der Wärmecapacität

| Mg | Ca | (O, $CO_2$ — O) |
|---|---|---|
| 4,4 | 5,2 | |

zufolge ihre Neigung zur Abscissenaxe zunimmt. [1])

Wird in dem Gliede Ca O, $CO_2$ das Atom C durch das schwerere Atom Si ersetzt, so wird [2])

$$CaO, SiO_2 = 10{,}4$$

der entsprechende Punkt noch weiter von der Abscissenaxe entfernt.

Die Linie dritter Richtung

Si C

wird demnach, wenn sie zunächst (Bd. 122, S. 589 und Bd. 132, S. 426) mit $O_2$ und alsdann noch mit Ca O sich

SrO, $CO_2$ = 0,145 rhombisch Neumann künstlich Regnault.
BaO, $CO_2$ = 0,109 rhombisch Mittel aus 0,108 Neumann 0,110 Regnault.

Die nicht im krystallisirten Zustande untersuchten Körper wurden vorher gewöhnlich geglüht oder geschmolzen.

1) Wenn hierbei wie MgO, $CO_2$ so auch CaO, $CO_2$ in hexagonaler Modification erscheint, so wird (S. 552, Anmerkung) die Differenz CaO, $CO_2$ — CaO um 0,2 gröfser.

2) CaO, $SiO_2$ = 0,178 monoclinoëdrisch Kopp 64.

verbindet, von der Abscissenaxe mehr und mehr entfernt, während den Differenzen der Wärmecapacität

| | | |
|---|---|---|
| Si — C | | = 1,6 |
| (Si — C) | $O_2$ | = 1,3 |
| (Si — C) | Ca O, $O_2$ | = 0,2 |

zufolge ihre Neigung zur Abscissenaxe mehr und mehr abnimmt. Dieses Verhalten wird nicht gestört, sondern vielmehr noch deutlicher hervortreten, wenn für die Wärmecapacität des Gliedes $CO_2$ nicht mehr der dem gasförmigen, sondern, wie für alle übrigen Glieder, der dem festen Zustande entsprechende Werth angenommen wird, weil die Wärmecapacität der Körper im festen Zustande gewöhnlich (Bd. 122, S. 592 und Bd. 132, S. 432) gröfser ist als im gasförmigen Zustande und demnach alsdann die zweite Differenz 1,3 kleiner wird.

Der Linie

Na K O, $CO_2$

entsprechend wird auch in der Linie [1])

Na K O, $3BO_2$

23,6 25,7

die Wärmecapacität mit dem Atomgewichte gröfser.

Die Wärmecapacitäten der Verbindungen [2])

$O, SO_3$

| | | |
|---|---|---|
| Li | Na<br>16,3 | K<br>16,6 |
| Mg<br>13,3 | Zn<br>14,0 | Cd |
| Ca<br>12,4 | Sr<br>12,5 | Ba<br>12,8 |

1) $NaO, 3BO_2$ = 0,234 Mittel aus 0,229 Kopp 64 und 0,238 Regnault
$KO, 3BO_2$ = 0,220 Regnault.

2) $NaO, SO_3$ = 0,329 Mittel aus 0,227 rhombisch Kopp 64 und 0,228 Neumann (Pape 65) und 0,231 Regnault.
$KO, SO_3$ = 0,191 Mittel aus 0,186 Neumann (Pape 65) und 0,190 Regnault 0,196 rhombisch Kopp 64.

sind in vorerwähnter Weise in Fig. 2, Taf. VI graphisch dargestellt.

Fig. 2 unterscheidet sich von Fig. 1 wesentlich dadurch, dafs der Punkt Mg in Fig. 2 schon über, in Fig. 1 dagegen noch unter dem Punkte Ca liegt. Die drei Curven erster Richtung folgen demnach in Fig. 2 schon bei den Punkten Li Mg Ca ihrem Gewichte gemäfs aufeinander, während diefs in Fig. 1 erst bei schwereren Punkten beobachtet werden kann. [1])

Wird das Atom S in dem Gliede $KO, SO_3$ durch das schwerere Atom Cr oder in dem Gliede $CaO, SO_3$ durch das schwerere Atom W ersetzt, so wird in beiden Fällen [2])

| $KO, CrO_3$ | $CaO, WO_3$ |
|---|---|
| 18,1 | 14,0 |

der entsprechende Punkt von der Abscissenaxe entfernt.

Wenn $KO, CrO_3$ mit $CrO_3$ sich verbindet, so wird [3])

$$KO, 2CrO_3 = 27{,}5$$

der entsprechende Punkt noch weiter von der Abscissenaxe entfernt.

Der Linie

Na K O, $SO_3$

entsprechend wird auch in der Linie [4])

$MgO, SO_3$ = 0,221 Mittel aus 0,217 Neumann (Pape 65) und 0,222 Regnault 0,225 Pape 63.

$ZnO, SO_3$ = 0,174 Pape 63.

$CaO, SO_3$ = 0,182 rhombisch Mittel aus 0,178 Kopp 64 und 0,185 Neumann.

$SrO, SO_3$ = 0,136 rhombisch Neumann 0,135 rhombisch Kopp 64.

$BaO, SO_3$ = 0,110 rhombisch Mittel aus 0,108 Kopp 64 und 0,109 Neumann 0,113 Regnault.

1) Je gröfser das Gewicht, um so kleiner die Wärmecapacität.

2) $KO, CrO_3$ = 0,186 rhombisch Mittel aus 0,184 Neumann (Pape 65) und 0,185 Regnault 0,189 Kopp 64.

$CaO, WO_3$ = 0,097 tetragonal Kopp 64.

3) $KO, 2CrO_3$ = 0,187 triclinoëdrisch Mittel aus 0,186 Kopp 64 Neumann (Pape 65) und 0,189 Regnault.

4) $NaO, S_2O_2$ = 0,221 Pape 64.

$KO, S_2O_2$ = 0,197 Pape 64.

| Na | K | O, $S_2O_2$ |
|---|---|---|
| 17,5 | 18,7 | |

die Wärmecapacität mit dem Atomgewichte gröfser.

Während die Verbindung des Atoms K mit einem der Atomencomplexe

O, $CO_2$ oder O, $SO_2$ oder O, $NO_5$

stets eine bedeutend gröfsere Wärmecapacität besitzt als die Verbindung des Atoms Ba mit dem gleichen Atomencomplexe,

(K — Ba) O, $CO_2 = 3{,}7$
(K — Ba) O, $SO_3 = 3{,}8$
(K — Ba) O, $NO_5 = 4{,}0$

wurde dagegen für KO, $S_2O_2$ eine geringere Wärmecapacität als für BaO, $S_2O_2$ (20,3) beobachtet. [1])

Die Wärmecapacitäten der Verbindungen [2])

| | O, $NO_5$ | |
|---|---|---|
| Li | Na 22,6 | K 23,5 |
| Mg | Zn | Cd |
| Ca | Sr 18,5 | Ba 19,5 |

sind in vorerwähnter Weise in Fig. 3, Taf. VI graphisch dargestellt.

1) BaO, $S_2O_2 = 0{,}163$ Pape 64.

2) NaO, $NO_5 = 0{,}266$ Mittel aus 0,256 Kopp 64 und 0,257 hexagonal Kopp 64 und 0,275 Neumann (Pape 65) und 0,278 Regnault.

KO, $NO_5 = 0{,}233$ Mittel aus 0,227 Kopp 64 und 0,232 rhombisch Kopp 64 und 0,234 Neumann (Pape 65) und 0,239 Regnault.

SrO, $NO_5 = 0{,}175$ regulär Mittel aus 0,168 Hermann 0,181 Kopp 64.

BaO, $NO_5 = 0{,}149$ regulär Mittel aus 0,145 Kopp 64 und 0,149 Neumann (Pape 65) und 0,152 Regnault.

Während dem Verlaufe der Curve

Sr Ba O, $NO_5$

zufolge die Wärmecapacität des Gliedes Ca O, $NO_5$ bedeutend kleiner als die des Gliedes Ca O, $PO_5$ (19,7) ist [1]), wurde dagegen für Na O, $PO_5$ eine geringere Wärmecapacität (22,1) als für Na O, $NO_5$ beobachtet.[2])

Das Glied KO, $AsO_5$ hat dagegen wieder, dem gröfsern Gewichte entsprechend, auch eine gröfsere Wärmecapacität (25,3) als das Glied KO, $NO_5$ [3]).

Wenn Na O, $PO_5$ mit Na O sich verbindet, so wird die Wärmecapacität [4])

$$2\,Na\,O,\ PO_5 = 30{,}3$$

gröfser, ohne indefs diejenige (31,5) des schwereren Gliedes $2\,KO,\ PO_5$ zu erreichen.

Die Wärmecapacitäten der Verbindungen [5])

KO, $ClO_5$ und KO, $ClO_7$

24,7 26,3

wachsen auch wieder mit dem Gewichte.

Die beiden Atome Pb und Ag [6]) bilden mit verschiedenen Atomencomplexen Verbindungen, deren Wärmecapaci-

1) Ca O, $PO_5$ = 0,199 Regnault.

2) Na O, $PO_5$ = 0,217 Kopp 64.

3) KO, $AsO_5$ = 0,156 Regnault (In Gmelin's 4. Auflage in Folge eines Druckfehlers als Ca O, $AsO_5$ bezeichnet.)

4) $2\,Na\,O,\ PO_5$ = 0,228 Regnault.
$2\,KO,\ PO_5$ = 0,191 Regnault.

5) KO, $ClO_5$ = 0,202 Mittel aus 0,194 monoclinoëdrisch Kopp 64 und 0,210 Regnault.
KO, $ClO_7$ = 0,190 rhombisch Kopp 64.

6) Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs Hg der Linie

Mg Zn Cd • Hg

angehört. Diese Linie hat alsdann wie auch die Linie

Li Na K • • Rb • • Cs • • • Tl

zwischen dem zweiten und dritten Punkte eine Maximumdifferenz und in der Nähe des fünften Punktes eine Minimumdifferenz der Atomgewichte, welch letztere mit der Minimumtemperatur des flüssigen Zustandes auch hier wieder zusammenfällt (Bd. 133, S. 498). Ob das Atom Pb der Linie zweiter Richtung

K Cd Ba • Pb

angehört, bleibt noch unentschieden.

täten in gleicher Weise aufeinander folgen. Es gehören dahin die Atomencomplexe

$$O,\ NO_5 \text{ und } O,\ \tfrac{1}{3}PO_5.$$

Die Verbindung von Pb mit einem dieser Atomencomplexe [1])

$$PbO,\ NO_5 = 18{,}9 \text{ und } 3PbO,\ PO_5 = 32{,}4$$

hat eine geringere Wärmecapacität als die Verbindung von Ag mit dem gleichen Atomencomplexe

$$AgO,\ NO_5 = 24{,}1 \text{ und } 3AgO,\ PO_5 = 37{,}6$$

und entspricht also auch hier wieder die geringere Wärmecapacität dem geringeren Gewichte. Der Unterschied der Wärmecapacitäten

$$(Ag - Pb)O,\ NO_5 \text{ und } 3(Ag - Pb)O,\ PO_5$$

ist in beiden Fällen derselbe (5,2).

Mit den entsprechenden Verbindungen der Linie

$$Li\ Na\ K \cdot\cdot Rb \cdot\cdot Cs \cdot\cdot\cdot Tl$$

verglichen ist Wärmecapacität Pb in allen bisher bekannten Fällen [2])

| | |
|---|---|
| $PbO,\ CO_2 = 10{,}8$ | $PbO,\ SO_3 = 12{,}9$ |
| $PbO,\ 3BO_2 = 20{,}7$ | $PbO,\ S_2O_2 = 14{,}7$ |
| $PbO,\ NO_5 = 18{,}9$ | $2PbO,\ PO_5 = 24{,}1$ |

kleiner als Wärmecapacität Na, während Wärmecapacität Ag

$$AgO,\ NO_5 = 24{,}1$$

gröfser als Wärmecapacität K ist.

Wird in dem Gliede $PbO,\ SO_3$ das Atom S ersetzt durch die schwereren Atome Mo oder Cr, welche mit dem

1) $PbO,\ NO_5 = 0{,}114$ regulär Mittel aus 0,110 Kopp 64 und 0,117 Neumann (Pape 65).
$AgO,\ NO_5 = 0{,}142$ Mittel aus 0,140 Neumann (Pape 65) und 0,144 Regnault.
$3PbO,\ PO_5 = 0{,}080$ Regnault.
$3AgO,\ PO_5 = 0{,}090$ Kopp 64.

2) $PbO,\ CO_2 = 0{,}081$ rhombisch Mittel aus 0,079 Kopp 64 und 0,081 Neumann 0,082 Hermann.
$PbO,\ 3BO_2 = 0{,}114$ Regnault.
$PbO,\ SO_3 = 0{,}085$ Mittel aus 0,083 rhombisch Kopp 64 und 0,085 rhombisch Neumann 0,087 Regnault.
$PbO,\ S_2O_2 = 0{,}092$ Pape 64.
$2PbO,\ PO_5 = 0{,}082$ Regnault.

Atome S je eine Linie zweiter oder dritter Richtung bilden, so nimmt die Wärmecapacität [1])

$$PbO, MoO_3 = 15{,}2 \text{ und } PbO, CrO_3 = 14{,}5$$

zu und zwar im erstern Falle mehr als im letztern Falle.

Verbindet sich das Glied $2PbO, PO_5$ mit $PbO$, so wird die Wärmecapacität

$$3PbO, PO_5 = 32{,}4$$

gröfser, ohne indefs diejenige (32,8) des schwereren Gliedes $3PbO, AsO_5$ zu erreichen. [2])

Das vorstehende, der mittleren Temperatur entsprechende Verhältnifs der Wärmecapacitäten

$$NaO, NO_5 \text{ und } KO, NO_5$$

wird durch Aenderungen der Temperatur derart geändert, dafs bei annähernd correspondirenden Temperaturen des flüssigen Zustandes, dem gewöhnlichen Verhalten entgegen, das Glied $NaO, NO_5$ eine gröfsere Wärmecapacität [3])

$$NaO, NO_5 = 35{,}1 \text{ und } KO, NO_5 = 34{,}7$$

besitzt als das Glied $KO, NO_5$.

Aus den vorstehenden und den früher (Bd. 132, S. 425) angeführten Zahlen berechnet sich die Modification der mittleren Wärmecapacität, welche die Entstehung der Verbindungen zweiter Ordnung aus den Verbindungen erster Ordnung begleitet, wie folgt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $MgO, CO_2 =$ | 0,00 | $CaO, CO_2 =$ | $-0{,}08$ rhomb. |
| $CaO, SiO_2 =$ | $+0{,}04$ | » | $= -0{,}10$ hexag. |
| $CaO, WO_3 =$ | $+0{,}02$ | $PbO, CO_2 =$ | $-0{,}07$ |
| $PbO, MoO_3 =$ | 0,00 | $PbO, 3BO_2 =$ | $+0{,}05$. |

Die vorstehenden Modificationen sind in vorerwähnter Weise theilweise in den Figuren 4 und 5 Tafel VI graphisch dargestellt.

1) $PbO, MoO_3 = 0{,}083$ tetragonal Kopp 64.
$PbO, CrO_3 = 0{,}090$ Kopp 64.

2) $3PbO, AsO_5 = 0{,}073$ Regnault.

3) $NaO, NO_5 = 0{,}413$ flüssig bei etwa 380° und also 69° über seinem Schmelzpunkte.
$KO, NO_5 = 0{,}344$ flüssig bei etwa 393° und also 54° über seinem Schmelzpunkte (Bd. 133, S. 502).

Durch die schon oben (S. 553) erwähnte Aehnlichkeit der frühern (Bd. 132, Taf. VII) Fig. 1 und der vorliegenden Fig. 1 bedingt, ist Curve Mg Ca der Fig. 4 annähernd das umgekehrte Spiegelbild der Fig. 1. Die Lage des Punktes $CaO$, $SiO_2$ zu der Curve Mg Ca entspricht dagegen in Fig. 4 nicht dem umgekehrten Spiegelbilde der Fig. 1, weil bei Berechnung der Modificationen für die Wärmecapacität des Gliedes $CO_2$ der dem gasförmigen, für die des Gliedes $SiO_2$ dagegen der dem festen Zustande entsprechende Werth angenommen wurde. Wird dagegen auch für die Wärmecapacität des Gliedes $CO_2$ der dem festen Zustande entsprechende Werth angenommen, so wird, weil die Wärmecapacität der Körper im festen Zustande gewöhnlich (Bd. 122, S. 592 und Bd. 132, S. 432) gröfser ist als im gasförmigen Zustande, die Curve Mg Ca der Fig. 4 von der Abscissenaxe entfernt und kann alsdann der Punkt $CaO$, $CO_2$ dem umgekehrten Spiegelbilde der Fig. 1 entsprechend in Fig. 4 über dem Punkte $CaO$, $SiO_2$ liegen.

Wenn angenommen wird, dafs jedes Atom einer Linie des Körpernetzes aus den halbirten nebenliegenden Atomen zusammengesetzt ist, so berechnet sich die Modification der mittleren Wärmecapacität aus den vorliegenden Werthen für einzelne Punkte dieser Linien wie folgt: [1])

| | |
|---|---|
| $\underline{Sr}O$, $CO_2 = -0{,}02$ [2]) | $\underline{Sr}O$, $SO_3 = +0{,}01$ |
| » $= -0{,}01$ | $\underline{\underline{Zn}}O$, $SO_3 = +0{,}03$. |

Die vorstehenden Werthe sind in vorerwähnter Weise in den Figuren 7 und 8 Taf. VI graphisch dargestellt.

Werden die Verhältnisse der Wärmecapacität mit denen des Volums (Bd. 134, S. 284) verglichen, so zeigen entsprechende Figuren schon durch ihre so ähnliche Gestalt, dafs Volum und Wärmecapacität in den einzelnen Linien gewöhnlich mit einander steigen oder fallen. Theilweise ver-

1) Je nachdem die halbirten nebenliegenden Atome eine Linie erster oder zweiter Richtung bilden, ist das resultirende Atom einfach oder zweifach unterstrichen.

2) Der erstere Werth berechnet sich, wenn $CaO$, $CO_2$ als rhombisch, der zweite, wenn $CaO$, $CO_2$ als hexagonal angenommen wird.

schieden sind nur die Figuren 2 des Volums und der Wärmecapacität, indem in letzterer Figur die dem zunehmenden Gewichte entsprechende Aufeinanderfolge der Curven erster Richtung schon bei den Punkten Li Mg Ca vorhanden ist, während sie in ersterer Figur erst bei den Punkten Na Zn Sr beginnt. [1])

Die graphisch noch nicht dargestellten Werthe des Volums und der Wärmecapacität werden gleichfalls, und zwar in allen vorliegenden Fällen, mit einander gröfser oder kleiner. [2])

Wie nun in den einzelnen Linien Volum und Wärmecapacität miteinander steigen oder fallen, wird der Quotient $\frac{v}{c}$ zeigen, in welchem $v$ das Volum und $c$ die Wärmecapacität bedeutet. Dieser Quotient

| O, $CO_2$ | | | O, $SO_3$ | | | O, $NO_5$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | Na 1,6 | K 2,1 | Li | Na 1,6 | K 2,0 | Li | Na 1,7 | K 2,0 |
| Mg 1,5 | Zn | Cd | Mg 1,7 | Zn 1,7 | Cd | Mg | Zn | Cd |
| Ca 1,7 | Sr 1,9 | Ba 2,1 | Ca 1,9 | Sr 1,9 | Ba 2,0 | Ca | Sr 1,9 | Ba 2,1 |

1) Je gröfser das Gewicht, um so kleiner das Volum und die Wärmecapacität.

2) Um diesen Vergleich noch weiter auszudehnen, folgen hier noch einzelne die frühere (Bd. 134, S. 284) Zusammenstellung ergänzende Volumina:

$NaO, 3BO_2 = 42{,}6$ (sp. G. = 2,37 Filhol 48).
$KO, 3BO_3 = 67{,}2$ (sp. G. = 1,74 Buignet 61).
$NaO, S_2O_2 = 37{,}3$ (sp. G. = 2,12 Pape 64).
$KO, S_2O_2 = 36{,}7$ (sp. G. = 2,59 Buignet 61).
$PbO, S_2O_2 = 30{,}8$ (sp. G. = 5,18 Pape 64).
$KO, 2CrO_3 = 54{,}5$ triclinoëdrisch (sp. G. = 2,70 Mittel aus 2,69 bei 4° Joule und Playfair 48 und 2,72 Schiff 58).

Nur bei den Gliedern $NaO, S_2O_2$ und $KO, S_2O_2$ wird demnach das Volum kleiner, während die Wärmecapacität gröfser wird.

ist für nebeneinanderliegende Punkte entweder gleich oder mit dem Gewichte der Punkte zunehmend und zwar (Bd. 132, S. 436) in den leichteren Linien mehr als in den schwereren Linien. Durch das die einzelnen Verbindungen unterscheidende Atom wesentlich bestimmt, wird der genannte Quotient durch den Wechsel des mit diesem Atome verbundenen und den einzelnen Verbindungen gemeinschaftlichen Atomencomplexes gewöhnlich nicht oder nur wenig [1]) und nur in vereinzelten Fällen bedeutend geändert. [2])

Durch die Curven des Volums und der Wärmecapacität bestimmt, sind auch diejenigen Figuren (4 und 8), welche die Modification des mittleren Volums und der mittleren Wärmecapacität darstellen, einander ähnlich.

Wenn ein fester Körper mit einem gasförmigen Körper eine feste Verbindung bildet, so ist, weil die gasförmigen Körper bei dem Uebergange in den festen Zustand ihr Volum bedeutend und ihre Wärmecapacität nur wenig ändern, die Modification des mittleren Volums stets gröfser als die der mittleren Wärmecapacität. Dieses Verhältnifs wird zumeist auch dann noch beobachtet, wenn die miteinander sich verbindenden Körper beide fest sind wie bei

$$\underline{CaO},\ WO_3 \text{ oder } \underline{PbO},\ MoO_3$$
$$\underline{SrO},\ SO_3 \quad \text{»} \quad \underline{\underline{ZnO}},\ SO_3.$$

1) Den vorstehenden können noch folgende Fälle angereiht werden:
$CaO,\ CO_2 = 1{,}8$ wenn $CaO,\ CO_2$ als hexagonal angenommen wird. $CaO,\ WO_3 = 1{,}7$.

| | |
|---|---|
| $KO,\ S_2O_2 = 2{,}0$ | $PbO,\ CO_2 = 1{,}9$ |
| $KO,\ CrO_3 = 2{,}0$ | $PbO,\ SO_3 = 1{,}9$ |
| $KO,\ 2CrO_3 = 2{,}0$ | $PbO,\ MoO_3 = 1{,}8$ |
| $KO,\ ClO_5 = 2{,}1$ | $PbO,\ CrO_3 = 1{,}8$ |
| $KO,\ ClO_7 = 2{,}1$ | $PbO,\ NO_5 = 1{,}9$ |

$AgO,\ NO_5 = 1{,}6$ und $3AgO,\ PO_5 = 1{,}5$.
Volum $3AgO,\ PO_5 = 57{,}1$ (sp. G. $= 7{,}32$ bei $7^0{,}5$ Stromeyer).

2)

| | |
|---|---|
| $NaO,\ 3BO_2 = 1{,}8$ | $CaO,\ SiO_2 = 2{,}0$ |
| $KO,\ 3BO_2 = 2{,}6$ | $PbO,\ S_2O_2 = 2{,}1$. |
| $NaO,\ S_2O_2 = 2{,}1$ | |

Ein geringeres Volum $NaO,\ S_2O_2$ würde demnach nicht blofs den vorstehenden Quotienten den für Natriumverbindungen gewöhnlich beobachteten nähern, sondern auch noch die vorerwähnte (S. 561 Anmerk.) Ausnahme beseitigen.

Es wird ferner auch noch bei $\underline{Sr}O$, $CO_2$ beobachtet, wenn $CaO$, $CO_2$ als hexagonal angenommen wird [1]). Beide Modificationen sind dagegen bei $\underline{Sr}O$, $CO_2$ einander gleich, wenn $CaO$, $CO_2$ als rhombisch angenommen wird. Die erstere Modification ist endlich kleiner als die letztere bei $CaO$, $SiO_2$.

## VI. *Ueber ein Maximum- und Minimum-Manometer für die Druckänderungen in tönenden Luftsäulen; von August Kundt.*

Für die Untersuchung des Schwingungszustandes einer tönenden Luftsäule, zur Ermittelung der Lage der Knoten und Bäuche, besitzen wir bereits mehrfache Methoden. Nach Hopkins kann z. B. eine kleine Membran, nach den Versuchen des Verfassers leichtes eingestreutes Pulver für diesen Zweck dienen. Mittelst der bekannten manometrischen Flammenzeiger von König kann man nicht nur die Stellen der Knoten nachweisen, sondern erkennt auch direct, dafs in jenen Knotenpunkten Dichtigkeitsänderungen der Luft stattfinden, während solche an den Bäuchen nicht auftreten. Dagegen fehlt es noch an einem Mittel, die Gröfse dieser Dichtigkeitsänderungen zu messen. Ein gewöhnliches Manometer in die umschliefsende Wand einer tönenden Luftsäule, z. B. einer Orgelpfeife, eingesetzt, kann für diesen Zweck nicht dienen; es kann während des Tönens seinen Stand nicht dauernd ändern, ja es wird nicht einmal in Bewegung gerathen, da die Aufeinanderfolge der Druckänderungen eine viel zu schnelle ist, als dafs das Wasser des Manometers den einzelnen gehorchen könnte. Auf eine einfache Weise läfst sich indefs, wie ich gefunden, ein an eine tönende Luft-

1) Modification des mittleren Volums $\underline{Sr}O$, $CO_2 = +0{,}01$.

säule angebrachtes Wassermanometer so einrichten, dafs es nach Belieben den Druck angiebt, der dem Maximum der Verdichtungen, oder denjenigen, der dem Zeitpunkt der gröfsten Verdünnung entspricht. Es ist zu dem Ende nur nöthig das Manometer mit einem Ventil zu versehen, welches entweder nur die Verdichtungen auf das Manometer wirken läfst und während der Verdünnungen dasselbe absperrt, oder das Ventil umgekehrt so einzurichten, dafs die Luftsäule während der Verdünnungen mit demselben communicirt, während der Verdichtungen aber abgesperrt ist. Das für diesen Zweck zu benutzende Ventil ist folgender Maafsen eingerichtet. In ein Stück Zinkblech oder besser in eine ebene Messingplatte von der Gröfse des Querschnitts der tönenden Luftsäule wird ein Schlitz von etwa $1^{mm}$ Breite und je nach Umständen 4 bis $10^{mm}$ Länge eingeschnitten. Ueber diesen Schlitz wird eine etwa $4^{mm}$ breite möglichst dünne, leicht bewegliche Membran gespannt, die an beiden Enden auf die Platte aufgeklebt ist. Dieſs Ventil, ein einfaches Blasenventil, wird auf das in der Wand der Orgelpfeife angebrachte Loch befestigt und mit einer Kuppe über dieſs Ventil dann das Manometer angebracht. Bei einer gedeckten Orgelpfeife ist es am einfachsten, die ganze Vorrichtung an das Ende der Pfeife anzubringen, und zwar geschieht dieſs geeignet auf folgende Weise. Auf das Ende der gläsernen Röhre einer etwas über 1 Fufs langen Orgelpfeife ist ein Ring von Messing gekittet, dessen Endflächen eben geschliffen sind und in den am Rand ein Schraubengewinde eingeschnitten ist. Auf den Rand dieses Ringes wird die runde Ventilplatte gelegt und auf diese eine Messingplatte mit vorstehendem Rande, in die das Manometer eingekittet ist. Der Ring und die Platte werden mit dem zwischen ihnen befindlichen Ventil durch eine Ueberfangschraube luftdicht zusammengepreſst. Ist nun das Ventil so eingelegt, dafs die Membran dem Innern der Pfeife zugekehrt ist, so wird dasselbe, so lange während des Tönens ein gröfserer Druck in dem am Ende befindlichen Knoten herrscht, geschlossen bleiben; wird indefs der Druck gerin-

ger als der Atmosphärendruck im Manometer, so öffnet sich das Ventil nach der Pfeife und es tritt Luft aus dem Manometer in die Letztere. Defshalb steigt alsdann das Wasser in dem Manometerschenkel, der dem Ventil zugekehrt ist, und zwar wird so lange beim Schwingen der Luft das Ventil sich überhaupt öffnen und Luft übertreten, bis die Spannung der Luft im Manometer der Spannung in der Pfeife beim Maximum der Verdünnung gleich ist. Die Spannung der Luft in dem geschlossenen Manometerschenkel ist alsdann durch den veränderten Stand des Manometers gegeben.

Wird umgekehrt das Ventil so eingelegt, dafs die Membran dem Innern der Pfeife abgewendet liegt, so wird sich das Ventil beim Tönen so lange öffnen, bis der Druck im Manometer genau gleich dem Maximaldruck der Luft in der Pfeife während einer Verdichtung ist. Das Wasser steigt also in dem offenen Schenkel des Manometers und der Stand giebt die Zunahme des Druckes an.

Vollständig genau wird indefs ein solches Manometer, wie leicht erklärlich, das Maximum der Druckvermehrung oder Verminderung nicht angeben können; denn erstens ist es schwer, ein Ventil, welches sich so leicht und schnell öffnen und schliefsen soll, luftdicht schliefsend zu machen, sodann ist doch immer noch ein Ueberdruck der einen Seite von merklicher Gröfse nothwendig, um das Ventil überhaupt zu bewegen.

Nichts desto weniger läfst ein gut construirtes Ventilmanometer, angebracht an einer etwas über einen Fufs langen Orgelpfeife, beim starken Ertönen des Grundtones einen Maximal- Ueber- oder Unterdruck von 8 bis 12 Zoll Wasser erkennen; d. h. bei der einen Lage des Ventils steigt das Wasser um so viel in dem einen Schenkel des Manometers, bei der andern in dem andern Schenkel. Die Druckdifferenz im Maximum der Verdichtung und Verdünnung einer tönenden, etwa einen Fufs langen Orgelpfeife kann also beim starken Tönen etwa 2 Fufs betragen, mithin ungefähr $\frac{1}{16}$ Atmosphäre.

Diefs Resultat ist insofern bemerkenswerth, als es recht deutlich zeigt, dafs in unsern musikalischen Instrumenten, bei denen die Luft den tönenden Körper bildet, die Dichtigkeitsänderungen durchaus nicht, wie es in der theoretischen Behandlung angenommen wird, sehr klein sind.

Damit übrigens das Manometer so bedeutende Druckänderungen angebe, ist es nöthig, dafs das Ventil sehr empfindlich und gut construirt sey. Ich habe für die Membranen der Ventile entweder ganz aufserordentlich dünne Kautschukstreifen oder sogenanntes Guttaperchapapier benutzt. Die Spannung der kleinen Membran mufs so gewählt seyn, dafs das Ventil mit dem Munde angeblasen einen Ton hören läfst, der nicht allzuweit von dem der Orgelpfeife entfernt ist. Gewöhnlich sinkt, wenn der Ton der Orgelpfeife aufhört, auch das Manometer schnell, da die Membran des Ventils keinen hinreichenden Verschluſs bildet; ich habe indefs öfter Ventile verfertigt, bei denen das Manometer erst einige Minuten nach Aufhören des Tones vollständig gesunken war.

Soll der beschriebene Apparat zu Demonstrationen in Vorlesungen dienen, so kann man leicht statt *eines* Ventilmanometers, welches entweder die Verdichtung oder die Verdünnung angiebt, an einem Knotenpunkt einer Orgelpfeife deren zwei anbringen, von denen gleichzeitig eins die Verdichtungen, das andere die Verdünnungen mifst. Ich habe für Vorlesungen eine viereckige Pfeife aus Holz mit drei Manometern versehen, von denen das eine mittlere ohne jedes Ventil direct mit dem Innern der Pfeife communicirt, die beiden andern durch entgegengesetzt gelegte Ventile geschlossen sind. Beim Tönen bleibt das mittlere Manometer ungeändert, in dem einen der beiden seitlichen steigt die Flüssigkeit, im anderen fällt sie. Der Apparat ist folgender Maafsen construirt.

Die Endfläche der Pfeife ist dreimal durchbohrt: Auf ihr liegt ein quadratisches Stück, welches in der Mitte durchbohrt und daneben mit zwei etwas gröfseren Löchern versehen ist, auf die die beiden Ventile gelegt werden. Eine zweite

Platte endlich, die mit drei runden Löchern für die Manometer versehen ist, wird durch vier Schrauben nebst der Platte mit den Ventilen auf die Endfläche gepreſst. Die Platten sind alle zum luftdichten Verschluſs mit weichem Leder überzogen. Die Manometer aus Glas sind mit ihren Enden in kurze konische Röhrchen von Messing gekittet, die einfach in die Löcher der äuſsersten Platte eingesetzt werden. Zur Füllung der Manometer benutzt man durch Indigo oder Cochenille gefärbtes Wasser.

Zuweilen zeigt bei diesem Apparat auch das mittlere Manometer einen kleinen Ueberdruck von einigen Linien an; es geschieht dieſs, wie ich glaube beobachtet zu haben, wenn das Labium der Pfeife nicht gut construirt ist, und der aus dem Kernspalt kommende Windstrom nicht nur eben an dem Labium vorbeistreift, sondern zum Theil in den Hohlraum der Pfeife hineingeht.

Die Manometer können statt an dem Ende einer gedeckten Pfeife ebensowohl in einem Knoten seitlich in der Wand der Pfeife und ebenso in den Knoten einer offenen Pfeife angebracht werden. In diesem Fall ist es mir indeſs nicht gelungen, so bedeutende Druckänderungen, wie oben angegeben, zu erhalten; dieselben betrugen nach der einen und anderen Seite etwa 3 bis 6 Zoll.

Sind die Manometer in einem Bauch angebracht, so ändern sie beim Tönen ihren Stand durchaus nicht.

Schliefslich will ich nur noch bemerken, daſs wenn die Ventile sich so empfindlich herstellen lieſsen, daſs sie durch jeden noch so kleinen Druck mit Sicherheit bewegt würden, dieselben in Verbindung mit dem Manometer ein sehr rationelles Maaſsinstrument für die Intensität zunächst einer tönenden Luftsäule, dann aber auch des Tones in freier Luft abgeben könnten. Meine Versuche, ein mit einem Ventil versehenes Manometer, welches frei aufgestellt war, durch einen aufserhalb erregten starken Ton in Bewegung zu setzen, haben indeſs bisher keinen Erfolg gehabt, weniger wie ich glaube wegen der zu geringen Druckänderungen während des Tönens, die in Wasserdruck gemessen noch

recht merklich seyn müfsten, als wegen mangelhafter Construction und zu grofser Trägheit der Ventile.

Zürich, 10. Juni 1868.

## VII. *Ueber die Lichtabsorption der Luft; von H. Wild.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Schrift. d. naturf. Gesellschaft zu Bern, 1867.)

Die atmosphärische Luft ist wie die übrigen ponderabeln Körper nicht als eine vollkommen durchsichtige Substanz zu betrachten, sondern übt insbesondere in mächtigen Schichten eine merkliche Absorption auf das durchgehende Licht aus. Die tägliche Erfahrung lehrt schon, dafs diese Schwächung zu verschiedenen Zeiten eine sehr verschiedene ist. Bald erscheinen uns ferne Gegenstände undeutlich und in ihren Umrissen verschwommen, als ob sie in einen Schleier eingehüllt wären, bald können wir sie wieder in ihren Details so scharf und deutlich erkennen, dafs sie uns in Folge davon unwillkührlich wie nahe gerückt erscheinen. Das erstere Verhalten zeigt sich meistens bei anhaltender trockener Witterung, während man geradezu die vermehrte Durchsichtigkeit als Zeichen bevorstehenden oder auch bereits eingetretenen Regenwetters betrachtet.

An diese Thatsachen und Bemerkungen knüpfen sich die beiden Hauptansichten an, welche über die Ursachen der gröfsern oder geringern Durchsichtigkeit der Luft zu verschiedenen Zeiten aufgestellt worden sind. A. de la Rive betrachtet als Ursache der geringeren Durchsichtigkeit der Luft bei trockener Witterung das Vorhandenseyn von undurchsichtigem Staub und Pflanzenkeimen in derselben. Wird dann die Luft beim Einfallen südwestlicher Winde feuchter, so werden diese Körperchen durch Absorption des

Wasserdampfes durchsichtiger und zugleich schwerer, so dafs sie schneller zu Boden fallen, was bei beginnendem Regen noch vollständiger erfolgt. Dadurch wird aber die Luft gereinigt und zugleich durchsichtiger. Maréchal Vaillant dagegen sucht den hauptsächlichsten Grund der verschiedenen Durchsichtigkeitsgrade der Luft bei nordöstlichen und südwestlichen Winden darin, dafs beim Wehen der letztern in Folge gleichartigerer Temperatur von Boden und Luft die Unruhe dieser, d. h. locale auf- und absteigende Strömungen, darin viel geringer sey, als bei Nordost-Winden. Unruhige Luft ist aber undurchsichtiger, weil an den Gränzen wärmerer und kälterer Luftschichten vielfache Reflexionen und unregelmäfsige Brechungen des Lichts stattfinden.

Wir wollen diesen Hypothesen hier keine neuen hinzufügen, sondern gleich zusehen, inwiefern diese Frage über die Ursachen der verschiedenen Durchsichtigkeitsgrade der Luft und die absolute Gröfse der Lichtabsorption derselben experimentell beantwortet werden könne.

Saussure war der erste, der die Durchsichtigkeit der Luft zu messen suchte. Er erdachte dafür ein einfaches Instrument, welches er *Diaphanometer* nannte [1]). Dasselbe besteht aus einem schwarzen Kreise im Centrum eines weifsen Kreises von dreimal gröfserm Durchmesser. Zur Bestimmung der Durchsichtigkeit der Luft sind zwei solche Scheiben nothwendig, von welchen die eine einen bedeutend gröfsern, z. B. 12 Male gröfsern Durchmesser hat, als die andere. Entfernt man die eine oder andere dieser Scheiben nach und nach immer mehr vom Auge, so gelangt man schliefslich zu einem Punkt, wo der schwarze, centrale Fleck für das Auge des Beobachters verschwindet. Dieſs wird geschehen, wenn der Sehwinkel des schwarzen Kreises kleiner geworden ist, als der Gränzwinkel des deutlichen Sehens, der ungefähr 50″ beträgt. Käme hierbei nur dieser Gränzwinkel in Betracht, so müfste der schwarze Fleck der gröfsern Scheibe offenbar genau in der zwölffachen Distanz

1) *Mémoires de l'Académie de Turin. T. IV*, 1789, *p.* 425.

der kleinern Scheibe vom Beobachter verschwinden. Wenn also, wie dieſs in Wirklichkeit der Fall ist, schon bei einer etwas geringern Entfernung der Fleck der gröſsern Scheibe verschwindet, so hat auf dieses Verschwinden auch die Helligkeit des weiſsen Hintergrundes Einfluſs und es wird dann die Abweichung des Verhältnisses der beiderlei Entfernungen, in welchen die schwarzen Kreise der kleinern und gröſsern Scheibe verschwinden, von dem Verhältniſs 1 : 12 als Maaſs für die Durchsichtigkeit der Luft dienen können. Nach bekannten Grundsätzen der Photometrie sollten nämlich die beiden weiſsen von der Sonne oder dem diffusen Himmelslicht gleichförmig erleuchteten Scheiben dem Auge des Beobachters in jeder Entfernung gleich hell erscheinen; ist die fernere weniger hell, so kann dieſs folglich nur auf einer Schwächung des Lichts beim Durchlaufen der 12Mal gröſsern Luftschicht beruhen. Je stärker also die Luft das Licht absorbirt, desto mehr wird das Verhältniſs der Entfernungen von dem theoretischen 1 : 12 bei vollkommen durchsichtiger Luft abweichen.

Eine eigentliche, auf die Principien der Photometrie basirte Theorie des Diaphanometers hat indessen erst Beer gegeben [1]). Er setzt dabei voraus, daſs die Erscheinung nicht wesentlich verändert würde, wenn die Scheiben aus weiſsen Kreisen auf schwarzem Hintergrunde beständen und daſs in diesem Falle die beiden verschieden groſsen, weiſsen Flecke im Momente, wo sie verschwinden, gleich viel Licht dem Auge zusenden. In der That würde auch nach dieser Anschauungsweise der im Durchmesser 12 Mal gröſsere, weiſse Kreis nur dann bei 12 Mal gröſserer Entfernung gleich viel Licht, wie der kleine, zum Auge des Beobachters senden und so mit diesem verschwinden, wenn die Luft vollkommen durchsichtig wäre. Ist sie dieses nicht, so muſs, was bei der gröſsern Entfernung an Licht durch Absorption in der längern Luftschicht verloren geht, durch eine Vergröſserung der leuchtenden Fläche, d. h. also durch einen

1) Grundriſs des photometrischen Calcüls von A. Beer. Braunschweig 1854. S. 91—93.

gröfsern scheinbaren Durchmesser der Scheibe, resp. eine geringere, als die zwölffache Entfernung ersetzt werden. Unter dieser Voraussetzung läfst sich nach Beer der Durchsichtigkeitscoëfficient[1]): $a$ der Luft, d. h. der Bruchtheil des einfallenden Lichts, der durch eine Luftschicht von der Einheit der Länge durchgeht, aus Beobachtungen mit dem Diaphanometer durch die Formel:

$$a = \left(\frac{d \cdot E}{D \cdot e}\right)^{\frac{2}{E-e}}$$

berechnen, wo $d$ und $D$ die Durchmesser der beiden Scheiben $e$ und $E$ die Entfernungen, in welchen ihre resp. Flecke gerade verschwinden.

Nach dieser Formel hat nun auch Beer aus von H. Schlagintweit in den Tyroler Alpen mit einem Saussure'schen Diaphanometer angestellten Messungen[2]) den *Durchsichtigkeitscoëfficienten der Luft* in zwei verschiedenen Höhen über Meer berechnet. Er findet *bezogen auf eine Weg-Einheit von* 1000 *Pariser Fufs* in:

2300 Fufs Höhe über Meer : $a = 0{,}9029$.
12000 » » » » : $a = 0{,}9985$.

Die Ableitung der obigen Formel von Beer macht aber noch zwei Voraussetzungen, die eine nähere Erörterung erheischen. Erstlich wird angenommen, die beiden Scheiben seyen genau gleich beleuchtet und sodann wird vorausgesetzt, die Pupillen-Oeffnungen der Augen des Beobachters seyen bei der Betrachtung beider Scheiben gleich grofs. Die erstere Bedingung ist nun in Wirklichkeit bei den Beobachtungen nur durch aufserordentliche Vorsichtsmaafsregeln zu realisiren und die zweite wird, strenggenommen, nie erfüllt seyn. Es ist nämlich eine der ältesten Erfahrungen über die Accommodation des Auges, dafs die Pupille beim

1) Es heifse hier und im Folgenden Durchsichtigkeitscoëfficient, was man gewöhnlich Absorptionscoëfficient nennt. Die erstere Bezeichnung scheint mir deshalb viel zweckmäfsiger und der allgemeinen Uebung entsprechender, weil für gröfsere Werthe dieses Coëfficienten die Durchsichtigkeit und nicht die Absorption zunimmt.

2) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 298.

Accomodiren auf nahe Gegenstände sich verengert, beim Sehen in die Ferne sich erweitert. Mit Berücksichtigung dieser Veränderung der Pupille geht die obige Formel von Beer in folgende genauere über:

$$a = \left(\frac{d \cdot E}{D \cdot e} \cdot \frac{\delta}{\Delta}\right)^{\frac{2}{E-e}}$$

wo $\delta$ der Durchmesser der Pupillenöffnung bei Betrachtung der nähern Scheibe und $\Delta$ derjenige für die fernere Scheibe. Um den ungefähren Einfluſs des Correctionsfactors $\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^{\frac{2}{E-e}}$ auf den Werth des Durchsichtigkeitscoëfficienten kennen zu lernen, habe ich eine Schätzung der Veränderung der Pupillenöffnung beim Uebergang der Accommodation auf einen 200 Fuſs entfernten Gegenstand zu der auf einen 2000 Fuſs abstehenden vorgenommen und gefunden, daſs der Durchmesser sich etwa um $0{,}6^{mm}$ verändert. Setzen wir also $d = 2{,}4^{mm}$, so ist $\Delta = 3{,}0^{mm}$. Diese Zahlen in die obige Gleichung bei Berechnung des Coëfficienten $a$ aus der Beobachtung in 2000 Fuſs Höhe über Meer eingesetzt, ergeben statt des obigen Werthes: $a = 0{,}9029$, nunmehr:

$$a = 0{,}7225.$$

Der Einfluſs der Pupillenänderung ist also ein sehr bedeutender.

Diese Umstände, sowie die Unsicherheit im Erkennen des eben eintretenden Verschwindens des schwarzen Kreises vermindern den Werth des Diaphanometers als Meſsinstrument so sehr, daſs es den gegenwärtigen Anforderungen der Wissenschaft jedenfalls nicht mehr genügen kann.

In neuester Zeit hat A. de la Rive die Untersuchung über die Durchsichtigkeit der Luft wieder aufgenommen und dabei den einzig rationellen Weg dazu eingeschlagen, indem er photometrisch das Helligkeits-Verhältniſs zweier verschieden weit vom Beobachter abstehenden Sehzeichen zu vergleichen sucht. Derselbe hat das bezügliche Instrument auf der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Genf im August 1865 vorgezeigt und dabei zugleich auch

die oben angegebene Theorie über die Ursachen der verschiedenen Durchsichtigkeitsgrade der Luft aufgestellt. Beobachtungs-Resultate hat indessen de la Rive bis dahin noch nicht veröffentlicht.

Ehe ich von de la Rive's Unternehmen Kenntnifs hatte, habe ich, durch eine andere Untersuchung in den Besitz langer und weiter Röhren gesetzt, am 8. März 1866 einen schon lange projectirten Versuch zur Messung der Absorption der Luft vermittelst meines Photometers angestellt, der indessen ein negatives Resultat gab. Ich werde auf denselben weiter unten zurückkommen. Zunächst schlofs ich daraus, die Durchsichtigkeit der Luft sey so grofs, dafs die in einer Schicht von 1 Meter Länge erfolgende Schwächung des Lichts unterhalb der Empfindlichkeitsgränze meines Photometers bleibe, d. h. also $\frac{1}{1000}$ des einfallenden Lichts noch nicht erreiche. Ich beschlofs demzufolge, Messungen im Freien bei viel gröfsern Distanzen auszuführen. Nach einer Reihe von Vorversuchen, welche die nöthigen Vorsichtsmaafsregeln zur Vermeidung störender Einflüsse kennen lehrten, wurden die definitiven Beobachtungen am 6. bis 10. Juli 1866 zuerst in meinem Garten, später auf einer ganz freien Strafse in der Nähe meines Hauses in folgender Weise dargestellt. Zwei Papierschirme, bestehend aus quadratischen hölzernen Rahmen von 0,6$^m$ und 1,2$^m$ Seite, überspannt mit Papier von derselben Papierrolle, wurden je zunächst nebeneinander in einer Entfernung von 6$^m$ von den beiden Lichteinlassöffnungen meines Photometers [1]) aufgestellt und vermittelst des letztern ihr Helligkeits-Verhältnifs bestimmt: darauf brachte ich den gröfsern Schirm bei unveränderter Stellung des kleinern die einen Male in 21$^m$, die andern Male in 36$^m$ Distanz vom Photometer, ermittelte jetzt auf's Neue ihr Helligkeits-Verhältnifs durch das letztere und bestimmte zum Schlufs dieses nochmals, nachdem dann die Schirme wieder in gleiche Entfernung gebracht worden waren. Das Mittel aus der ersten und letzten Messung bei gleichem Abstand der Schirme, verglichen mit dem Resultat

1) Pogg. Ann. Bd. 118, S. 193.

der zweiten Beobachtung bei um 15 resp. 30$^m$ auseinandergerückten Schirmen, erlaubte den Durchsichtigkeitscoëfficient $a$ der Luft zu bestimmen. Bezeichnen wir nämlich die constante Entfernung des kleinen Schirms vom Photometer mit $e$ und die variirende des gröfsern mit $E$, ferner die Erleuchtung des kleinen Schirms mit $i$ und die des gröfsern mit $J$, so ist, vom Photometer aus betrachtet, das Helligkeitsverhältnifs beider:

$$H = \frac{i \cdot a^e}{J \cdot a^E}.$$

Dasselbe Helligkeitsverhältnifs beider Schirme berechnet sich aber aus dem am Photometer abgelesenen Neutralisationswinkel $v$ nach der Formel:

$$H = C \cdot \operatorname{tang} v^2,$$

wo $C$ eine wegen der Vorsetzung des Prismenapparats unbekannte und daher erst durch den Versuch näher zu bestimmende Constante. Wir haben also jetzt die Gleichung:

$$\frac{i \cdot a^e}{J \cdot a^E} = C \cdot \operatorname{tang} v^2,$$

oder:

$$a^{e-E} = \frac{J}{i} \cdot C \cdot \operatorname{tang} v^2,$$

und hier werden nun die beiden unbekannten Gröfsen $C$ und $\frac{J}{i}$ zusammen dadurch bestimmt, oder eliminirt, dafs wir, in der Voraussetzung, die Verrückung des gröfsern Schirms ändere das Verhältnifs $\frac{J}{i}$ nicht, beide Schirme in dieselbe Entfernung bringen, d. h. $E = e$ machen. Ist der in dieser Lage beobachtete Neutralisationswinkel $v_1$ so hat man für diesen Fall:

$$1 = \frac{J}{i} C \cdot \operatorname{tang} v_1^2.$$

Diese Gleichung durch die obige dividirt, giebt:

$$a = \sqrt[E-e]{\frac{\operatorname{tang}^2 v_1}{\operatorname{tang}^2 v}}.$$

An den erwähnten Tagen gelang es, sieben vollständige durch keinerlei Störungen unterbrochene Beobachtungen der

Art zu erhalten. Die hierbei, und zwar gleich schon bei den ersten Beobachtungen im Garten erhaltene, unerwartet grofse Differenz der beiden Neutralisationswinkel $v$ und $v_1$ — nämlich circa 2°, entsprechend der gröfsern Distanzdifferenz von 30$^m$ der beiden Schirme, während ich eine solche von blofs etwa $\frac{1}{4}$° erwartet hatte — liefs mich dabei noch störende Reflexe von den Hauswänden auf den einen oder andern Schirm befürchten. Es wurden deshalb am 10. Juli die Messungen auf der beiderseits freien, d. h. nur durch Wiesen begränzten Strafse wiederholt, die indessen die frühern nur bestätigten. Setzt man die erhaltenen Werthe für $v$ und $v_1$ und die entsprechenden für $E - e$ in obige Formel ein, so ergiebt sich als Mittel aus allen Beobachtungen für den *Durchsichtigkeitscoëfficienten der Luft, bezogen auf 1 Meter als Längeneinheit*:

$$a = 0{,}9961$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}0005$. Diese Zahl gilt für weifses Licht, resp. die hellsten Strahlen darin, also die Farben zwischen den Fraunhofer'schen Linien $D$ und $E$ des Sonnenspectrums, ferner für eine mittlere Temperatur der Luft gleich 24° C., eine relative Feuchtigkeit derselben gleich 0,55 und bei einem mittlern Luftdruck 722$^{mm}$. Die wirksame Luftschicht lag ungefähr 1,2$^m$ über dem Erdboden.

Ehe ich weitere Betrachtungen an dieses Resultat anknüpfe, mufs ich kurz noch derjenigen Vorsichtsmaafsregeln erwähnen, die zur Erzielung zuverlässiger Beobachtungen unentbehrlich sind. Vor Allem aus ist nothwendig, dafs während der Dauer eines Versuchs das Beleuchtungsverhältnifs $\frac{i}{J}$ der beiden Schirme sich genau gleich bleibe. Zu dem Ende mufs zunächst der in seiner Stellung zu verändernde gröfsere Schirm stets parallel verschoben werden, was am besten durch Anlegung eines Visirs an dessen Rahmen erzielt wird. Sodann mufs der Himmel nahezu wolkenlos seyn, insbesondere dürfen in der Nähe der Sonne keinerlei Nebel sich befinden. Wiederholt mufsten nämlich

wegen kleiner Wölkchen, die über die Sonne hinzogen, begonnene Beobachtungen abgebrochen werden, indem dadurch unregelmäfsige und zum Theil sehr beträchtliche Aenderungen im Helligkeitsverhältnifs beider Schirme erfolgten. Ebenso war es mir unmöglich, bei einigermaafsen kräftigem Winde zu beobachten, da namentlich der gröfsere Schirm leicht durch denselben in seiner Lage und damit auch in seiner Erleuchtung verändert wurde. Endlich sind Reflexe von benachbarten Gegenständen, die beide Schirme in verschiedener Weise afficiren, sorgfältigst zu vermeiden.

Reduciren wir zunächst zur Vergleichung mit den oben nach Beer's und meiner etwas modificirten Rechnung gefundenen Werthen für den Durchsichtigkeitscoëfficienten der Luft den vorstehenden auf dieselbe Weg-Einheit von 1000 Pariser Fufs und anderseits auch jene auf die von uns adoptirte Längeneinheit von 1 Meter, so ergiebt die Zusammenstellung:

| | für 1000 Pariser Fufs; | für 1 Meter |
|---|---|---|
| Schlagintweit-Beer | : $a = 0{,}9029$ | $a = 0{,}9997$ |
| Schlagintweit-Wild | : $a = 0{,}7525$ | $a = 0{,}9990$ |
| Wild | : $a = 0{,}2801$ | $a = 0{,}9961.$ |

Unser verhältnifsmäfsig viel geringerer Durchsichtigkeitscoëfficient der Luft erklärt sich zum Theil jedenfalls dadurch, dafs bei unseren Beobachtungen alle nach den gewöhnlichen Anschauungen die Absorption befördernden Factoren vertreten waren. An den Beobachtungstagen wehte beständig ein mitunter kräftiger Nordost; die Luft war sehr trocken und ihre Temperatur hoch, so dafs unzweifelhaft locale aufsteigende Luftströme sich herstellten und reichlich Staub und Pflanzenkeime in den untern Luftschichten sich vorfanden.

Wie mächtig der Einfluſs von Staub in durchsichtigen Flüssigkeiten auf ihr Absorptionsvermögen ist, haben schon meine frühern Bestimmungen über die *Absorption des Wassers* gezeigt [1]). Je nachdem nämlich das Wasser von dem beigemengten Staube vermittelst Filtration durch verschiedene

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 272.

Papiersorten mehr oder minder befreit wurde, ergaben sich andere Werthe für dessen Durchsichtigkeitscoëfficient. Auf 1 *Meter als Weg-Einheit reducirt* erhalten wir nämlich aus jenen Bestimmungen für den *Durchsichtigkeitscoëfficient des Wassers* nach der Filtration durch

| | | | |
|---|---|---|---|
| grobes | Filterpapier | : | 0,5368 |
| mittelfeines | » | : | 0,6491 |
| feinstes | » | : | 0,6978. |

Diese Zahlen differiren also verhältnifsmäfsig viel mehr als diejenigen für die Luft bei gleicher Weg-Einheit. Es ist allerdings anderseits zu berücksichtigen, dafs bei unseren Bestimmungen des Durchsichtigkeitscoëfficienten der Luft im Freien die Staubtheilchen in derselben ebenfalls beleuchtet werden und so nicht blofs absorbirend, sondern auch erhellend wirken, während bei der Einschliefsung der Luft oder der Flüssigkeiten in Röhren nur ihre absorbirende Wirkung sich geltend macht.

Die unerwartete Gröfse der Absorption der Luft zufolge meiner Messungen veranlafste mich, zunächst zu versuchen, ob sich nicht vielleicht auch in analoger Weise die Frage über die verschiedene Durchsichtigkeit der Luft für verschiedene Farben experimentell entscheiden lasse. Zu dem Ende wurde das Helligkeitsverhältnifs der beiden um 30$^m$ von einander abstehenden Schirme das eine Mal für rothes Licht, d. h. unter Vorsetzung eines tief rothgefärbten Glases vor das Ocular des Photometers, bestimmt, das andere Mal für blaues Licht unter Vorsetzung einer Combination eines Kobaltglases mit einem blaugrünen Glase. Zwei in dieser Weise am 9. und 14. September 1866 angestellte Beobachtungsreihen ergaben übereinstimmend, dafs rothes Licht weniger stark absorbirt werde als blaues, oder *dafs also der Durchsichtigkeitscoëfficient der Luft für rothes Licht gröfser sey als für blaues.* Die Zahlenwerthe für beiderlei Coëfficienten theile ich hier noch nicht mit, da dieselben bis dahin nur sehr approximativ bestimmt sind und durch spätere, genauere und vollständigere Beobachtungen wesentlich modificirt werden dürften.

Durch dringende andere Geschäfte verhindert, diese Untersuchungen weiter zu verfolgen und zu vervollständigen, konnte ich erst im August 1867 zur Realisirung einer neuen Versuchs-Methode gelangen, die der zuerst gewählten wieder mehr entsprach. Bei der Empfindlichkeit meines Photometers und der unerwarteten Gröfse der Absorption der Luft mufste ich nämlich schon mit Röhren von etwa 2 Meter Länge die letztere sicher nachweisen können.

Der Apparat, dessen ich mich zu dieser Untersuchung bediente, bestand zunächst aus einer geölten, durchscheinenden Papier-Scheibe von $30^{cm}$ Durchmesser, welche in der Nähe eines Fensters aufgestellt, nur vom diffusen Tageslicht erleuchtet und zur Erzielung einer möglichst gleichförmigen Helligkeit, um eine durch ihr Centrum gehende Axe vermittelst eines Uhrwerkes in Rotation versetzt wurde. Senkrecht zur Fläche dieser Scheibe, auf einem horizontalen Durchmesser derselben, mit ihren Mitten einander gegenüberstehend, waren zwei horizontale Blechröhren von $2{,}4^{m}$ Länge und $0{,}1^{m}$ Durchmesser aufgestellt. Dieselben waren auf der ganzen Länge mit 12 Diaphragmen von $0{,}06^{m}$ Oeffnung versehen und aufserdem an den Enden mit aufgekitteten Spiegelglasplatten verschlossen. Beide hatten zwei kleinere, seitliche Oeffnungen, die bei der einen Röhre beständig offen waren, während die eine bei der zweiten Röhre geschlossen und die andere durch einen Kautschukschlauch mit eingeschlossener Drahtspirale mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt war. Vor die der Papier-Scheibe abgewendeten Rohrenden wurde dann das Photometer so gesetzt, dafs das von den beiden Papierscheibehälften durch die eine und andere Röhre hindurchgeschickte Licht in die zwei Lichteinlafsöffnungen seines Prismenapparats eindringen konnte. Bei dieser Anordnung des Versuchs besteht die Hauptschwierigkeit und Quelle von Unsicherheiten darin, dafs es fast unmöglich ist, längere Zeit die beiden Scheibenhälften auf einem constanten Helligkeitsverhältnifs zu erhalten. Es gelang mir, diefs für die Dauer der zusammengehörigen Beobachtungen nur dadurch zu erzielen, dafs ich diese selbst

möglichst abkürzte und Tage mit wenig wechselnder Bewölkung auswählte. Man beobachtete daher die Neutralisationsstellung nur in einem Quadranten und zwar zuerst, wenn die eine Röhre evacuirt und die andere mit Luft erfüllt war, darauf, nachdem man in die erstere rasch die Luft wieder hatte einströmen lassen. Die aus diesen Beobachtungen zu ziehenden Resultate sind daher nur als erste Annäherungen zu betrachten. Zudem führte diese Vergleichung des Lichtintensitätsverhältnisses bei beiderseits vollen und einerseits evacuirter Röhre, unmittelbar blofs zur Kenntnifs des Verhältnisses des Durchsichtigkeitscoëfficienten von verdünnter Luft und von Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit.

Die Beobachtungsreihe am 29. *August* ergab als Winkelunterschied der beiderlei Einstellungen am Photometer im Mittel 21′, was einem Verhältnifs des Durchsichtigkeitscoëfficienten der Luft beim Druck von 35 und 720$^{mm}$, bezogen auf 1$^{m}$ Länge:

$$\frac{a_{35}}{a_{720}} = 1{,}01023$$

entspricht.

Dieses Resultat ist indessen unsicher, weil an diesem Tage während der Beobachtungszeit die Bewölkung und damit auch die Erleuchtung unserer Scheibe sehr variirte.

Am 31. *August* bei fast wolkenlosem Himmel und höherer Constanz der Beleuchtung ergab sich bei 4 aufeinanderfolgenden Beobachtungsreihen für die Winkeldifferenz im Mittel: 8′,5 für die Drucke 715 und 100$^{mm}$. Hieraus folgt.

$$\frac{a_{100}}{a_{715}} = 1{,}00413$$

Dabei wurde vorausgesetzt, dafs die Vermehrung der Helligkeit beim Evacuiren der Röhre ausschliefslich durch verminderte Absorption und nicht durch eine gleichzeitige Verminderung der Schwächung des Lichts beim Durchgang durch die verschliefsenden Glasplatten bedingt werde. In der That zeigen auch die Fresnel'schen Intensitätsformeln, dafs das durchgelassene Licht in seiner Intensität nicht merklich verändert wird, wenn die Glasplatten auf der einen

Seite vom leeren Raum, statt beiderseits von Luft begränzt sind.

Obige Zahlen können indessen auch dazu benutzt werden, den Durchsichtigkeitscoëfficienten der Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit zu berechnen.

Es ist nämlich offenbar der Durchsichtigkeitscoëfficient von Luft, deren Dichtigkeit $\frac{1}{n}$ der gewöhnlichen ist

$$a_{\frac{1}{n}} = a^{\frac{1}{n}}$$

und da die Dichtigkeiten sich wie die Drucke verhalten, so wird:

$$n = \frac{P}{p}$$

seyn, wenn $P$ den ursprünglichen und $p$ den Druck der verdünnten Luft repräsentirt; also hat man auch:

$$a_p = a_P^{\frac{p}{P}}$$

wo $a_p$ und $a_P$ die Durchsichtigkeitscoëfficienten der Luft bei den resp. Spannungen $p$ und $P$ darstellen.

Setzen wir nun das durch unsere vorigen Versuche bestimmte Verhältnifs von $\frac{a_p}{a_P} = x$, so hat man auch

$$a_P = x^{-\frac{P}{P-p}}$$

Führen wir hier $x$, $P$ und $p$ die obigen Werthe ein, so kommt, bezogen auf eine Weg-Einheit von 1 Meter:

$a_{720} = 0{,}98935.$ 29. August
und $a_{711} = 0{,}99521.$ 31. August.

Der letztere aus den angegebenen Gründen zuverlässigere Werth stimmt nahezu innerhalb der Fehlergränze mit dem früher ermittelten überein. Ohne vor der Hand auf diese Uebereinstimmung einen hohen Werth legen zu wollen, können wir daraus doch den Schluſs ziehen, *daſs es vermittelst meines Photometers möglich ist, die Absorption von Luft zu bestimmen, die in verhältnifsmäfsig nicht lan-*

*gen, d. h. in einem mäfsig grofsen Zimmer aufzustellenden Röhren eingeschlossen ist.* Hierdurch aber wird anderseits die Möglichkeit geboten, sehr viel bequemer, rascher und sicherer, als diefs durch Beobachtungen im Freien je möglich seyn wird, den Einflufs des beigemengten Staubes, der Feuchtigkeit, der Temperatur, der Farbe etc. auf die Durchsichtigkeit der Luft zu ermitteln. Nach einer noch etwas verbesserten Beobachtungsmethode, bei welcher die erwähnte Hauptschwierigkeit dieser letzten Untersuchungsmethode auch noch umgangen wird, werde ich, so wie es meine Mufse gestattet, genauere und umfassendere Bestimmungen über die Durchsichtigkeit der Luft vornehmen. — Inzwischen folgt aus den bisherigen Beobachtungen jedenfalls mit Sicherheit, dafs die Luft in den untern Schichten viel weniger durchsichtig ist, als man gewöhnlich annimmt. Bei blofs zur Hälfte mit Wasserdampf gesättigter und auf etwa 24° C. erwärmter Luft ist in der Nähe des Erdbodens die Absorption sogar so bedeutend, dafs nach Durchlaufung von 300$^{m}$ oder 1000′ die Lichtintensität auf etwa $\frac{1}{3}$ heruntergegangen ist. So paradox und grofs uns aber auch hiernach die Absorption der Luft erscheinen mag, so ist sie doch verschwindend gegenüber derjenigen des Wassers. Wir finden nämlich aus den oben mitgetheilten Zahlen, dafs nach Durchlaufung einer gleichen Strecke in möglichst reinem Wasser die Lichtintensität nur noch etwas mehr als $\frac{1}{\text{Quintillon}}$ betragen würde, d. h. absolute Finsternifs einträte und dafs zur Schwächung bis zu $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Intensität der Weg des Lichts im Wasser blofs gleich circa 5 Meter seyn dürfte. Endlich glaube ich aus meinen Beobachtungen ebenfalls mit Entschiedenheit auf eine gröfsere Durchsichtigkeit der Luft für rothes, denn für blaues Licht schliefsen zu können, wenn ich auch den quantitativen Unterschied noch nicht als genau festgestellt betrachte. Es unterstützt diefs die gewöhnliche Erklärung der Morgen- und Abendröthe; doch werden erst die detaillirten weitern Beobachtungen zeigen, ob die von Clausius aufgestellte und wohl von den meisten Physi-

kern adoptirte Theorie der Morgen- und Abendröthe sowie der blauen Farbe des Himmels richtig sey oder nicht.

## Anhang.

In naher Verwandtschaft zu der vorigen Untersuchung steht folgende andere, von der ich hier ein erstes vorläufiges Resultat gleich noch mittheilen möchte. Es betrifft dieselbe den Unterschied in der Färbung des Wassers von Seen und Flüssen im Sommer und Winter, sowie des warmen und salzreichen Wassers des Golfstroms gegenüber dem umgebenden Wasser. Ich halte dafür, dafs die dunklere, oder besser gesagt, gesättigtere, lebhaftere Färbung im Sommer, resp. im Golfstrom, nicht etwa dem höhern Salzgehalt, sondern wesentlich der höhern Temperatur zuzuschreiben sey. Es ist eine bekannte Erfahrung, dafs bei den meisten Körpern die Absorption mit Erhöhung der Temperatur zunimmt. Um zu entscheiden, ob diefs auch bei Wasser der Fall sey, habe ich zunächst am 13. bis 17. Juli die Färbung bestimmt, welche das Wasser in einer Schicht von 2,4$^{m}$ Dicke, einer durch dieselbe betrachteten, von der Sonne beschienenen, durchscheinenden Papierfläche ertheilt. Zur bessern Beurtheilung der Färbung wurde die Röhre nur halb gefüllt, so dafs oberhalb das ungefärbte weifse Papier sichtbar blieb. Gewöhnliches Brunnenwasser auf 7° abgekühlt, gab einen hellen grünweifsen Farbton, bei circa 50° dagegen eine entschieden gesättigtere, hellgrüne Färbung; ebenso zeigte destillirtes Wasser bei 20° eine helle blaugrünliche Färbung, die wieder bei 58° in eine gesättigtere und mehr grüne Farbe überging.

Des Fernern wurde direct die Durchsichtigkeit des Wassers bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zwischen das Photometer und eine, als durchscheinender Schirm dienende, bereifte Fensterscheibe eines Vorfensters wurden bei der einen Oeffnung zwei je mit Glasplatten verschlossene Glasröhren von 50 nnd 200$^{mm}$ Länge, bei der andern zwei eben solche von 100 und 50$^{mm}$ Länge gesetzt. Man ermittelte dann abwechselnd das Intensitätsverhältnifs bei

leeren und theilweise gefüllten Röhren, und zwar wurden das eine Mal die Röhren von 50 und 150, das andere Mal von 100 und 200$^{mm}$ Länge mit destillirtem, durch grobes Papier filtrirtem Wasser gefüllt. Die Temperatur des Wassers von etwa 6° ward durch Abkühlung des ganzen Zimmers auf diese Temperatur erzielt; bei den höhern Wassertemperaturen von etwa 25° hatte das Zimmer eine Temperatur von etwa 16°. Aus den am 4. und 5. Januar 1867 angestellten Versuchen ergaben sich folgende Werthe *für den Durchsichtigkeitscoëfficienten des durch grobes Papier filtrirten destillirten Wassers*:

bei 24°,4 C. $a = 0{,}91790$

» 6 ,2 $a = 0{,}94769$

*bezogen auf* 1 *Decimeter als Weg-Einheit.* Meine frühern Versuche in Königsberg hatten für gleiches Papier und eine Temperatur von ungefähr 17° C. und bezogen auf dieselbe Weg-Einheit den Werth:

17° C. $a = 0{,}93968$

geliefert, der sich recht gut an die obigen anschliefst. Es ist somit in der That die Durchsichtigkeit des Wassers bei niedriger Temperatur gröfser als bei höherer. — Zur Untersuchung der Gröfse der Absorption verschiedener Farben war das einfallende Licht zu schwach; indessen sollen auch in dieser Beziehung die Messungen noch vervollständigt werden.

## VIII. *Die Meermühlen von Argostoli auf Cephalonia.*

(Entnommen aus dem Buche: Wissenschaftliche Ergebnisse einer Reise in Griechenland und den ionischen Inseln; von Dr. F. Unger, Prof. an der Hochschule in Wien, Wien 1862) [1]).

Eins der interessantesten geologischen Räthsel bieten die vom Meerwasser in Bewegung gesetzten Mühlräder der beiden Mühlen dar, die eine (engl.) Meile von Argostoli entfernt auf dem Klippenrande in die enge gleichnamige Bucht hinausragen.

Die Insel Cephalonia ist nämlich an der Westseite durch einen von Süden nach Norden vordringenden Meeresarm so tief eingebuchtet, dafs dadurch ein beträchtliches Stück Landes von der Insel beinahe abgeschnitten wird. Diese grofse Bucht, durch einen in gleicher Richtung von Süden herein vorspringenden Felsrücken in eine südöstliche Abzweigung gebracht, breitet sich eben hier, wo Argostoli an der inneren Seite dieses Felsenkammes liegt, zu einem bequemen und sicheren Hafen aus.

Schon lange beobachtete man, dafs etwas weiter nach Norden von der Stadt das felsige, von Spalten und Klüften durchsetzte Meeresufer einen Theil des Meerwassers in diese Klüfte aufnimmt und eine beständige Strömung dahin stattfindet. Diefs gab Veranlassung, nach einer dieser Klüfte vom Meere aus einen etwa 2 bis 3 Klafter langen Kanal in den Felsen anzulegen und am Eingange desselben die vorhandene Wasserkraft zum Betriebe einer Getreidemühle zu benutzen, was um so rentabler erschien, als die Gegend hier fast ausschliefslich auf Windmühlen angewiesen ist.

1) Zur Aufnahme dieses Kapitels aus einem, wie man sieht, nicht ganz neuen Werke hat mich die vor einiger Zeit gemachte Erfahrung veranlafst, dafs das in seiner Art einzig dastehende Phänomen auf Cephalonia nicht so allgemein unter den Physikern bekannt zu seyn scheint, als es zu werden verdient. P.

Hr. Stevens von Argostoli, der eine dieser Mühlen im J. 1833 baute und in regelmäfsigen Gang brachte, hatte den Kanal ursprünglich in einer Breite von 3 Fufs angelegt. Da derselbe beim mittleren Meeresstand eine Wassertiefe von 6 Zoll hatte, so betrug der Querschnitt der Wassermasse 216 Quadratzoll. Der Fall derselben, da der Stand des Wassers in den Versenkungsklüften variirte, liefs sich im Mittel auf 3 Fufs veranschlagen.

Diese den *Proceedings of the Geological Society* No. 43 und No. 45 entlehnten Nachrichten über die Mühle des Hrn. Stevens wurden durch den an Ort und Stelle genommenen Augenschein des Hrn. Prof. Mousson wesentlich erweitert [1]). Aus den speciellen Angaben ist ersichtlich, dafs durch einen Umbau nicht unbedeutende Veränderungen in der Leistungsfähigkeit der Mühle stattgefunden haben müssen. Der Kanal wurde auf 5,5 Fufs erweitert, und hatte unmittelbar vor dem unterschlächtigen Mühlrade bei hohem Wasserstande des Meeres eine Tiefe von 1,2 Fufs, was nun einen Querschnitt von 6,6 Quadratfufs giebt. Das Rad machte in 9 bis 10 Secunden *eine* Umdrehung, was einer Geschwindigkeit des Wassers von 3,77 Fufs entspricht. Daraus ergiebt sich für die in einer Secunde abfliefsende Wassermenge 24,88 Kubikfufs [2]).

Als ich im März des J. 1860 diese Mühle besuchte, fand ich nichts im Wesentlichen geändert. Breite des Kanals und dessen Wassertiefe stimmten mit der Angabe Mousson's überein. Nach meinen Beobachtungen fand gleichfalls eine Umdrehung des Rades in 10 Sekunden statt. Nur schien mir der Durchmesser des Rades mehr als 1 Klafter zu betragen.

Da es für den flüchtig Reisenden beinahe unmöglich ist,

1) Ein Besuch auf Corfu und Cephalonia im September 1858, Zürich 1859, S. 80.

2) Wenn die Geschwindigkeit des Rades 3,77 Fufs ist, und dieses nahezu nur die halbe Geschwindigkeit des strömenden Wassers hat, so mufs letzterem eine Geschwindigkeit von 7,54 Fufs zukommen, und die in eine Secunde abfliefsende Wassermenge 49,7 Kubikfufs betragen.

genaue Messungen, und worauf es hier vorzüglich ankommt, Reihen von Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten vorzunehmen, so mufste ich mich auch damit begnügen, nur eine beiläufige Schätzung des Unterschiedes des Meeresniveau's und des Wasserstandes in der Kluft zu machen.

Während Mousson den Unterschied auf $2\frac{1}{2}$ bis 3 Fufs setzt, glaube ich denselben nicht höher als auf 2 Fufs setzen zu können.

Aber was sich in der Zeit von zwei Jahren an dieser seltsamen Localität wesentlich verändert hat, ist: dafs in der Nähe der Stevens'schen Mühle (gegen die Stadt hin) noch eine zweite ähnliche Mühle, auf den gleichen Vorgang des Versinkens des Meerwassers gestützt, entstanden ist.

Als ich das erste Mal diese Gegend besuchte, war diese Mühle nicht im Gange. Der Augenschein lehrte, dafs die Wassermasse zu gering war, um das Mühlrad unter den gegebenen Umständen in Bewegung zu setzen. Nach einigen Tagen, als unausgesetzt heftige Nordwestwinde wehten, war die Mühle im Gange, aber das Mühlrad brauchte 20 Sekunden, um sich einmal um seine Axe zu drehen; auch zeigte sich der Unterschied im Niveau des Meeres und der Gewässer in den Klüften ungleich geringer als in der älteren Mühle, und mochte nicht mehr als einen halben Fufs betragen haben.

Ungeachtet, wie aus der Anlage des Kanals, der sicher die doppelte Länge des Kanals der alten Mühle beträgt, und aus anderen Nebenumständen hervorgeht, der Bau dieser Mühle mehr Kosten als die andere verursachte, so scheint sie doch weit hinter der Leistungsfähigkeit derselben zu stehen. Wie mir scheint, wäre diese Mühle zweckmäfsiger an einem anderen Punkte angelegt worden.

---

Doch wenden wir uns zur Erklärung des Problems an dem sich der Scharfsinn mancher Physiker und Geologen bisher versucht hat.

Dafs das Meerwasser landeinwärts fliefst und da in einer Kluft versinkt, ist ein so seltsames Phänomen (von dem

Versinken des Meerwassers in seinem eignen Bett wissen wir natürlich noch weniger), das dasselbe nur unter ganz speciellen, anderswo nirgends in dieser Vereinigung zusammen vorkommenden Verhältnissen stattfinden kann. Hr. Mousson ist in der genannten Schrift mehre Hypothesen zur Erklärung jener Thatsache durchgegangen und hat schliefslich seine eigene Ansicht hierüber aufgestellt.

Dafs von einer Aufnahme des Wassers in poröse Erdschichten, auf eine Vertheilung daselbst und endlich Verdunstung der zu Tage gehenden durchnäfsten Schichten hier keine Rede seyn kann, springt in die Augen, wenn man das Terrain der Insel und namentlich die geognostische Beschaffenheit jenes Punktes ins Auge fast, wo das gedachte Phänomen stattfindet.

Die ganze Insel besteht der Hauptgesteinsmasse nach aus festem Kreidekalk, auf dem nur hie und da in kleinen Strecken jüngere tertiäre Schichten aufgelagert sind. Eben diese Stelle, wo Argostoli und die Mühlen liegen, so wie das ganze Riff, welches die Bucht von Argostoli vom westlichen Meere abschliefst, besteht zwar aus einem sehr zerklüfteten und von Höhlungen durchsetzten, aber nichts weniger als porösen Grobkalk, der sich stellenweise als eine förmliche Austernbank repräsentirt. Diese Bank tritt auch jenseits des Golfs bei Luxuri hervor, ja jene Stadt ist unmittelbar darauf gebaut. Neben diesem Grobkalk liegt nun ein ziemlich mächtiges und verbreitetes Lager von petrefacten führendem Mergel, der allerdings Wasser aufzunehmen fähig ist; allein dieser quartäre Mergel ist überall durch den Grobkalk gehoben und man findet ihn nirgends in Berührung mit dem Meere. Die einzige Wasser aufnehmende Erdschicht ist also hier ganz und gar aufser Spiel mit dem Versinken des Wassers ins Erdinnere.

Eine andere Hypothese, die hier in Betracht kommen dürfte, läfst das in die Erde versinkende Wasser zu solchen Tiefen gelangen, wo es in Dampf umgewandelt wird, der an eben diesen vulkanischen Herden leicht wieder Stellen findet, wo er in die Atmosphäre zu entweichen im Stande

ist. Gegen die Anwendung dieser Hypothese zur Erklärung des Phänomens von Argostoli ist hier hauptsächlich schon darum Umgang zu nehmen, weil sich voraussetzen läfst, dafs ein solcher vulkanischer Herd sich doch immerhin in der nächsten Nähe eines solchen Absorptionsvorganges befinden müsse, wir aber im Gegentheil auf der ganzen Insel Cephalonia und selbst auf dem nahen Ithaka keine Spur von eruptiven Gesteinsmassen zu entdecken im Stande sind, wenngleich andrerseits nicht geläugnet werden kann, dafs sich das Terrain der Erderschütterungen, welches in Zante dem Mittelpunkt seiner Thätigkeit ziemlich nahe zu liegen scheint, sich auch bis hierher erstreckt.

Eine dritte Hypothese ist geneigt, das in Rede stehende Phänomen einer ungleichen Vertheilung der oberen Meerwasserschichten, durch vorübergehende Einflüsse bedingt, zuzuschreiben. Mousson sagt a. a. O. S. 82: »Unseren Beobachtungen näher steht die Annahme eines einfachen Fliefsens des Wassers durch unterirdische Kanäle, nach dem Meere auf der entgegengesetzten Seite der Insel. Es genügt z. B. durch irgend eine Ursache ein Andrängen des Wassers gegen die Westseite der Insel und ein Wegströmen auf der Ostseite vorauszusetzen, um eine solche Bewegung zu ermöglichen. Freilich aber müfste sich der Abflufs ebenso gut aufsen an der Insel herum beobachten lassen. Von solchen Strömungen ist nichts bekannt, und könnte sich auch unter den Einflufs starker Westwinde die nothwendige Niveaudifferenz entwickeln, so läfst sich doch die Veränderlichkeit der Ursache schwerlich mit der Beständigkeit und Stärke jenes Meeresabflusses in Einklang bringen, abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit solcher Kanäle, die unter drei Gebirgsketten durchgehen müfsten, und von den Hindernissen, welche aus ihrer Länge und Unregelmäfsigkeit gegen die Bewegung einer von schwacher Kraft getriebenen Strömung entstehen würden.«

Wenn ich auch darin mich mit der Ansicht dieses ausgezeichneten Physikers einverstanden erkläre, das Phänomen von Argostoli keineswegs ausschliefslich den durch anhal-

tende Westwinde bedingten Niveauveränderungen des Meerwassers zuzuschreiben, so kann ich doch nicht umhin, diesem Momente einige Berechtigung bei Erklärung jenes Phänomens zuzuschreiben. Allerdings ist es höchlichst zu beklagen, dafs über die Stetigkeit der genannten Erscheinung mit Beziehung auf meteorologische Vorgänge, namentlich der Winde, der Temperatur, der Jahreszeit, der Meeresströmungen, Ebbe und Fluth usw. durchaus alle Beobachtungen fehlen.

Wenn Hr. Stevens angiebt, dafs in Folge anderthalb jähriger Erfahrung die an seiner Mühle beobachtete Strömung *keiner periodischen Veränderung* unterworfen sey, so kann wohl das für den ohne Instrumente Beobachtenden seine Richtigkeit haben, und doch in der That nicht richtig seyn. Schon eine Beobachtung von wenigen Tagen, während welcher zufälliger Weise anhaltende starke Westwinde herrschten, reichten hin, mich zu überzeugen, dafs der durch diese Ursache erfolgte Andrang des Wassers die früher unbewegliche erste Mühle, die, wie angegeben, mit viel geringerer Wasserkraft arbeitet als die zweite Mühle, zum Gehen brachte, was sich auch aus dem vermehrten Abflufs des Wassers durch die Schleuse des Kanals sattsam erklärte.

Doch gehen wir zur vierten Hypothese, der Hr. Mousson den Vorzug vor den übrigen einräumt. Unter allen Verhältnissen scheint es ihm am wahrscheinlichsten, die Theorie der Thermen auf das in Rede stehende Phänomen in Anwendung zu bringen. Nach dieser würde das in Klüften des Festlandes versinkende Wasser in einer Tiefe von einigen tausend Fufs um einige Grade erwärmt, durch andere Wege wieder emporsteigen und dadurch eine ununterbrochene von oberflächlichen Veränderungen unabhängige Circulation des Wassers hervorgebracht werden. Freilich, setzt er hinzu, bleiben die Stellen unbekannt, wo das emporsteigende wärmere Wasser sich wieder in das weite Meer ergiefst, Stellen die möglicher Weise horizontal bedeutend entfernt unter dem Spiegel des letzteren liegen können.

Bei genauer Betrachtung der mit dem Phänomen ver-

bundenen Umstände sieht man bald, dafs es sich hier nur um kleine Quantitäten Meerwasser handelt, die sich in Circulation befinden. Würde das Meer ungehindert zu den Klüften Zutritt haben, so würde ein Versinken desselben nicht wahrgenommen werden können, denn der Abfluſs würde im Verhältniſs des Zuflusses verschwindend klein seyn. Nur indem kleine Portionen Wassers zu den Löchern Zugang erhalten, kann eine Differenz im Niveau beider Flüssigkeiten eintreten, die sich auch erfahrungsgemäfs sogleich abändert, so wie durch irgend welche Umstände (Fluth, Stauung usw.) eine Vermehrung des Zuflusses stattfindet. Von dieser Seite würde also die obige Hypothese eher eine Unterstützung als eine Widerlegung erfahren, denn es ist wohl eher anzunehmen, dafs eine geringe Menge Wasser in der Tiefe eine merkliche Temperaturänderung erfahre, als eine grofse Menge, wozu jedenfalls ein gröfserer und ausgiebigerer Erwärmungsapparat nöthig scheint.

Ich will jedoch in Folgendem versuchen, die Thatsache des constant ungleichen Wasserstandes in den Höhlungen von Argostoli [1]) und dem Meere dieser kleinen Bucht auf eine andere Weise zu erklären, ohne dabei zur Annahme der Erwärmung des versunkenen Wassers die Zuflucht nehmen zu müssen.

Bei meinen vielfältigen botanischen Excursionen in der Nähe von Argostoli während eines 14tägigen Aufenthalts daselbst, war der Stand der Bucht oftmals der Gegenstand meiner Beobachtung. Es konnte mir dabei nicht entgehen, welche namhafte Zuflüsse durch Quellen, die sammt und sonders im Niveau des Meeresspiegels oder nur wenig höher als dieser liegen, eben das Meer hier erhält. Von sechs Quellen, welche sämmtlich im innersten Raume der Bucht liegen, schienen mir die meisten so stark, dafs sie eine Mühle, wie jene von Argostoli, in Bewegung zu setzen vermögen. Die Mehrzahl dieser Quellen enthält gutes trink-

1) Auch in den künstlich aufgeschlossenen Höhlungen in der Nähe jener Klüfte hat sich der Wasserstand in derselben Höhe gezeigt, wie er in den Klüften beobachtet wurde.

bares Wasser; einige die am nördlichsten aus dem Kreidekalk hervorbrechen, sind durch eine salzige Beimischung ungenieſsbar. Die Hauptwaschanstalt der Stadt, die sich über der Bucht in der Nähe der Straſse befindet, ist eben auf die Fassung einiger solcher Quellen gegründet.

Wie bekannt, so ist erst unter dem englischen Regiment die Stadt Argostoli mit dem gegenüberliegenden Gestade der Bucht durch eine beinahe eine englische Meile niedere Bogenbrücke in Verbindung gesetzt und dadurch die Communication mit dem eigentlichen Festlande der Insel auſserordentlich erleichtert worden. Wie staunte ich nicht, als ich unter den zahlreichen Bogen dieser Brücke, besonders an der der Stadt entgegengesetzten Seite, eine lebhafte Strömung des Wassers nach Nordwesten d. i. nach dem Ausgange der Bucht wahrnahm; ja es konnte mir nicht entgehen, daſs nach den erwähnten nordwestlichen Windströmungen, die den Abfluſs etwas retardirten, in den darauf folgenden Tagen der Windstille die Strömung nach Norden ungleich stärker erschien. Daſs demnach constante, jedoch nach Umständen sich verstärkende oder vermindernde Niveauunterschiede des Meeres zwischen den inneren und äuſseren Theilen der Bucht vorhanden sind, ist dadurch, wie mir scheint, auſser allen Zweifel gesetzt.

Diese Verhältnisse gewinnen bei Erklärung des Problems von Argostoli jedoch um so mehr Nachdruck, wenn sie mit ähnlichen Verhältnissen an der Ostseite der Insel zusammen gehalten werden. Auch hier, und zwar in der Bucht von *Samó*, befinden sich mehrere Mühlen, wie die von Argostoli, hart am Meeresufer; aber was merkwürdig und von jenen ganz abweichend ist, werden dieselben nicht vom Meere, sondern von Quellen, welche kaum ein bis anderthalb Fuſs über dem Meeresniveau aus den Kalksteinen hervorbrechen, in Bewegung gesetzt. Aber noch staunenswerther ist, daſs diese Quellen Salzwasser (Brakwasser) enthalten.

Dort dringt Meerwasser oder durch Süſswasserquellen stark vermischtes Meerwasser ins Land, hier strömen einige

Fuſs höher ähnliche Wässer aus gleichen Felsspalten hervor. Sollte dieſs nicht der erwähnten Circulation des Wassers das Wort sprechen? Allerdings, besonders wenn das aus der Gebirgskluft hervortretende Meeres- oder Mischlingswasser eine etwas höhere Temperatur als das Meerwasser zeigte. Die am 26. April (1860) angestellten Untersuchungen lieſsen das Quellwasser jedoch nur 14°,9 C. erkennen, während das Meerwasser gleichzeitig 17° C. wies, also der Voraussetzung gerade entgegen.

Aber wenn auch das Phänomen von Argostoli ohne eine ähnliche Beobachtung bis jetzt dasteht, ist das Phänomen von Samó, wie es scheint, eine häufig vorkommende Erscheinung, so wie das Hervorbrechen von theils süſsem, theils brakischem Wasser aus Quellen im Meeresniveau von mir im Verfolg meiner Reise noch oft beobachtet wurde. Ich erinnere an die Salzseen von *Rheitro* in der Nähe des alten *Eleusis*. Es sind hier gleichfalls zahlreiche halbsalzige Quellen, die eine sumpfige, durch einen Damm vom Meere abgeschnittene Niederung ausfüllen. An zwei Stellen ist, so viel mir erinnerlich, der Damm für den Abzug der im Bassin angesammelten Gewässer durchbrochen, und es findet auch eine so bedeutende Strömung aus demselben in das Meer statt, daſs sie die Industrie durch den Bau von Mühlen zu benutzen suchte, die sich aber gegenwärtig durch Vernachlässigung in einem unpractikabeln Zustand befinden.

Auch auf der kleinen Landzunge, auf welcher *Leosina* (das alte Eleusis) liegt, gewahrt man am Westufer zahlreiche Quellen, nur wenig höher als der Meeresspiegel entspringend, die sich schon von weiten durch üppigere Vegetation und namentlich durch zahlreichere Sumpfpflanzen verrathen. Die stärksten von ihnen werden auch hier wegen des geringeren Salzgehalts zum Reinigen der Wäsche benutzt, wie ich mich davon selbst überzeugte.

Durch Quellen derselben Art scheinen mir noch mehrere Tiefebenen Griechenlands, wie z. B. die von *Argos*, von *Messene*, von *Nord-* und *Süd-Peloponnes* ausgezeichnet und die uralte Kultur derselben war sicherlich auf die Fassung

und Ableitung dieser Quellen gegründet, ohne welche ein Anbau von Getreidearten auf solchem Boden schlechterdings unmöglich ist.

Diese Beobachtungen, denen sich ohne Zweifel noch eine grofse Menge ähnlicher Beobachtungen anreihen liefs, stellen indefs die Thatsache auf das bestimmteste fest, dafs in sonst wasserarmen Gegenden Griechenlands der Ausbruch von Quellen in der Regel unmittelbar über dem Meeresniveau erfolgt und dafs diese Quellen häufig eine Mischung von Salz- und Meerwasser verrathen.

Die Ursache dieser Erscheinung kann meines Erachtens nur in nachstehenden Ursachen zu suchen seyn.

Was das Hervorbrechen von Quellen in den tiefsten Niveaus betrifft, womit gewöhnlich eine Wasserarmuth in den höher gelegenen Regionen in Verbindung steht, so ist diefs nur auf Rechnung geologischer Verhältnisse und dem Vorherrschen und der Vertheilung gewisser Gesteinsarten zuzuschreiben.

Stark zerklüftete und höhlenbildende Gesteine mit einer am Grunde undurchlässigen Gesteinsschicht können die wäfsrigen Niederschläge der Atmosphäre nicht leicht an der Oberfläche des Bodens zur Ansammlung und Abführung bringen, sondern müssen sie auf verborgenen Wegen in tiefere Regionen leiten, dort in gröfseren und kleineren Behältern ansammeln und von da aus nicht blofs über und am Meeresspiegel, sondern auch eben so häufig unter demselben dem Boden des Meeres zuführen. Dieser Fall tritt z. B. in Karste, in den Gebirgen Istriens, Dalmatiens, ja im ganzen östlichen Küstenstrich des adriatischen Meeres ein. Fälle der Art sind aber auch nichtsdestoweniger über ganz Griechenland verbreitet, wofür die zahlreichen Felsschlünde (*Katavotra*) die augenscheinlichsten Belege liefern[1]).

Die Versumpfung der Argolischen Ebene in der Nähe der Küste rührt unstreitig von hier hervorbrechenden un-

1) Vergl. Forchhammer, Ann. Bd. XXXVIII (1836) S. 241 und Boblaye, Ebendaselbst S. 253.

bemerkbaren Quellen her. Weiter südlich bei Anavolo findet sich sogar eine submarine Quelle.

Diese Verhältnisse mögen das Hervorbrechen von Quellen in der Nähe des Meeres sehr plausibel machen; es wird aber dadurch keineswegs erklärt, wie das atmosphärische Wasser auf dem Wege durch unlösliche Gesteinsarten zugleich eine salzige Beschaffenheit anzunehmen im Stande ist. Vorausgesetzt, dafs dieser Salzgehalt des Wassers, was zwar höchst wahrscheinlich, aber noch keineswegs erwiesen ist, durch Beimengung von Meerwasser hervorgebracht wird [1]), so bleibt nichts übrig als anzunehmen, dafs das letztere um einige Fufs örtlich gehoben und in Reservoire entleert wird, wo es in gröfserer oder geringerer Menge mit gewöhnlichem Quellwasser gemischt, endlich sowohl in supra- als in submarinen Abzugsöffnungen wieder dem allgemeinen Becken zugeführt wird, von dem es unverändert oder verändert (in Form von Dunst) herstammt. Wenn es für unsere hier speciell angeführten Fälle mehr als wahrscheinlich ist, das die meteorischen Wässer im Verlaufe des Erdinnern nicht auf salzführende Schichten stofsen und sich bei dieser Gelegenheit mit Salz imprägniren, sondern ihren Salzgehalt nur der Beimengung des Meerwassers verdanken, so concentrirt sich zuletzt die ganze Frage darauf, wie das Meerwasser auf eine Höhe von 2 bis 3 Fufs gehoben, in gröfsere oder kleinere Reservoire gebracht, und da in ungleichen Verhältnissen mit den meteorischen Wässern zusammentritt.

Eine Hebung des Meerwassers in mehr oder weniger abgeschlossene Behälter, wo es sich ansammeln und durch niedrigere Abzugsöffnungen continuirlich abfliefsen kann, ist eine Voraussetzung, die sich bei genauer Erforschung der Oertlichkeitsverhältnisse, bei fortgesetzter Beobachtung der äufseren auf die bewegliche Oberfläche des Wassers wirkenden Agentien nicht unschwer würde eruiren lassen. Zudem bietet uns die Haarröhrchenwirkung eine Kraft dar,

1) Es könnte dieſs nur durch Reihen von chemischen Analysen jener brakischen Quellwasser mit Sicherheit bestimmt werden.

die bei der feinen nicht selten in Haarspalten sich vertheilenden Zerklüftung des Gesteins, das mit dem Meere in Berührung steht, hier um so eher zu berücksichtigen ist, als es sich eben nur um geringe Mengen Wassers, die gleichzeitig gehoben werden sollen, und um ebenso geringe Höhenunterschiede handelt.

Wer übrigens die periodischen, dabei aber ganz unregelmäfsigen Wasserbewegungen gesehen hat, die in dem engen Kanale, der die Insel *Euboea* von dem griechischen Festlande trennt, vor sich gehen; wer es bemerkt hat, dafs diese Wasserbewegungen, die gleichfalls so grofs sind, dafs sie als Wasserkraft benutzt werden, ohne merkliche äufsere Einwirkungen Jahrhunderte lang in derselben Stetigkeit erfolgen, der mufs zur Ueberzeugung kommen, dafs scheinbar ganz unerhebliche Niveauunterschiede des Meeres durch die Configuration des Beckens an bestimmten Stellen endlich zu bedeutenden Unterschieden sich erhöhen können. Wir haben im *Euripos* gewifs nur eine von Localverhältnissen abhängige Bewegungserscheinung des Meerwassers, die nur darum noch nicht auf ihre nähere Ursache zurückgeführt ist, weil es an fortlaufenden Beobachtungen fehlt, die uns über die dabei wirksamen Agentien Aufschlufs geben.

Wenn nun auch die Erscheinung des Euripos auf die Bai von Argostoli zunächst keine Anwendung zuläfst, so ist doch nicht in Abrede zu stellen, dafs dieselbe ganz vorzüglich gebaut ist, um bei herrschenden West- oder Südwestwinden eine bedeutende Anstauung des Wassers in derselben und dadurch eine Erhöhung des Niveaus des Meeres zu verursachen. Würde nun dieses angestaute Wasser durch das zerklüftete Gestein, an dem es hier nicht fehlt, in grofse unterirdische Becken gebracht und dabei den möglichen Effect der Haarröhrchenwirkung unterstützen, — würde dieses so gehobene Meereswasser sich daselbst mit von oben hinzugelangendem Quellwasser vermengen und das Ganze endlich durch kleine Abzugsöffnungen sich wieder mit dem Meere ins Gleichgewicht setzen, so hätten wir alles, was

wir zur Erklärung des Phänomens von *Argostoli* bedürfen. Ob die Mühlräder sich nun dort bewegen, wo sie jetzt hingebaut sind, und ob sie nicht eben so und vielleicht noch leichter nächst den Quellen im Hintergrunde der Bucht in Bewegung gesetzt würden, kann hier für uns nur Nebensache seyn.

Wir hätten also im Grunde an den Mühlen von *Argostoli* genau dasselbe Phänomen wie das scheinbar ganz entgegengesetzte von *Samó*. Hier ist die Quelle vor dem Abfluſs in das Meer in ein Becken gefaſst, dort fehlt das Becken oder vielmehr es ist nur ausgedehnter, indem der ganze hintere Theil des Golfs oder dessen südliche Bucht als solche anzusehen ist.

Uebrigens ist es ja schon lange bekannt, daſs auch in den Klüften der ersten Mühle von Argostoli zu dem versinkenden Seewasser auch Süſswasserquellen zufliefsen, und zwar so stark, daſs bei Abschluſs des Meeres das in denselben stagnirende Wasser bald einen milden Geschmack annimmt. Es deutet aber dieser Umstand zugleich darauf hin, daſs hier muthmaaſslich nicht geringe Quantitäten süſsen Wassers durch untermeerische Quellen dem Becken von Argostoli zufliefsen.

## IX. *Ueber die Unabhängigkeit des Influenzstroms von dem Widerstande leitender Substanzen;* von *J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. Juli 1868.)

In der Abhandlung über die Holtz'sche Röhre habe ich gezeigt [1]), daſs wenn man versucht, den continuirlichen Influenzstrom zwischen zwei verkehrt nebeneinander gelegten Röhren dieser Art zu verzweigen, er immer nur durch diejenige geht, in welcher die Trichterspitzen dem positiven

1) Monatsberichte d. Akad. 1867, December. — Annal. Bd. 134, S. 1.

Pol zugewendet sind, und dafs kein auch noch so grofser Widerstand einer starren oder flüssigen Substanz den Durchgang des Stroms durch diese Röhre zu schwächen im Stande ist. Ich setzte hinzu, es stehe diefs im Einklang mit dem Verhalten des unverzweigten, continuirlichen Stroms, da auch auf dessen Durchgang durch eine solche Röhre die Einschaltung eines sehr grofsen Widerstands durchaus keinen Einfluſs habe. Aehnliches wurde von mir für das Gaugain'sche Ventil nachgewiesen.

Zur Zeit, als ich diese Beobachtungen machte und niederschrieb, war es mir nicht erinnerlich, dafs das, was ich an den Licht-Erscheinungen in evacuirten Röhren wahrgenommen hatte, schon 30 Jahre früher von Gaufs an der magnetischen Wirkung der strömenden Reibungs-Elektricität beobachtet worden war.

In den »*Resultaten aus den Beobachtungen des magnetischen Vereins* i. J. 1837« (Göttingen 1838) S. 13, wo er diese Wirkung in Betracht zieht, sagt er nämlich folgendes:

»Anstatt eine Leidner Flasche oder eine Batterie von Flaschen durch die Drahtkette zu entladen (wie Colladon und Faraday gethan hatten) wurden Conductor und Reibzeug einer im physikalischen Kabinet stehenden Elektrisirmaschine mit den Enden der zur Sternwarte gehenden und mit Inbegriff des Multiplicators 13000 Fufs langen Drahtkette verbunden, und die Elektrisirmaschine anhaltend mit gleichförmiger Geschwindigkeit gedreht; geschah diefs mit einer Geschwindigkeit von Einer Umdrehung auf die Sekunde, so wurde dadurch der 25-pfündige Magnetstab im neuen Apparat in der Sternwarte in einer Ablenkung von 144 Skalentheilen (etwas über 50 Minuten) erhalten, positiver oder negativer, je nach der Richtung, in welcher die Elektricität den Multiplicator durchströmte, und in den Versuchen zeigte sich alle nur zu wünschende Regelmäfsigkeit.«

»*Aber als besonders merkwürdig erscheint dabei der Umstand, dafs die elektromagnetische Wirkung dieselbe blieb, wenn man auch der Kette durch Hineinbringen anderer Apparate eine Länge von einer ganzen Meile gab.*«

»Dieſs könnte ein wesentlicher Unterschied von anderen, hydrogalvanisch, thermogalvanisch oder durch Induction erzeugten Strömen scheinen, deren durch die Gröfse der elektromagnetischen Wirkungen sich äufsernde Intensität allemal desto kleiner wird, je mehr man die Leitung verlängert. Ich finde aber darin nur eine schlagende Bestätigung der Theorie, welcher zufolge die durch ungleiche elektromagnetische Wirkung sich äufsernde ungleiche Intensität zweier galvanischen Ströme nichts weiter ist als ungleiche Menge in bestimmter Zeit jeden Querschnitt der Leitung durchströmender Elektricität.«

»Bei den anderen Erzeugungsarten entwickelt eine gegebene elektromotorische Kraft desto weniger Elektricität in gegebener Zeit, je gröfser der Widerstand ist, welche die längere Kette dem Strom entgegenstellt: bei unserem Versuche hingegen hängt die Menge der bewegten Elektricität blofs von dem Spiel der Maschine ab, und *alle* in Funkenform auf den Conductor überspringende Elektricität mufs die ganze Kette, sie mag kurz oder lang seyn, durchlaufen, um sich mit der entgegengesetzten des Reibzeuges auszugleichen.«

Aufser diesen wenigen, nur gelegentlich bei Beschreibung des bifilaren Magnetometers angeführten und nicht einmal besonders hervorgehobenen Versuchen und Betrachtungen, sind, meines Wissens, keine weiter in Betreff der Reibungs-Elektricität von Gaufs bekannt gemacht worden. Vielleicht hat dieſs dazu beigetragen, dafs sie im Ganzen wenig Beachtung gefunden haben. Eine experimentelle Prüfung dieser Gaufs'schen Versuche, aus welcher eine thatsächliche Bestätigung oder Widerlegung derselben hervorgegangen wäre, ist wenigstens, so weit mir bekannt, niemals unternommen worden.

Zwar haben Faraday, W. Weber und Rieſs Versuche über die galvanometrische Wirkung der Reibungs-Elektricität angestellt, und dabei übereinstimmend das Resultat erhalten, dafs diese Wirkung nicht abzuhängen scheine

von der Beschaffenheit des durchströmten Leiters [1]). Allein dieſs Resultat kann nicht als eine Bestätigung des Gaufs'schen angesehen werden, da es mittelst der Batterie erhalten wurde, also die Frage, ob die Elektricitäts-Erregung in der Maschine abhängig sey vom Widerstand des Schliefsungsbogens oder nicht, ganz unberührt läfst.

In welcher Weise der directe Strom der Elektrisirmaschine auf die Magnetnadel wirken werde, ist aus den Versuchen mit der Batterie nicht herzuleiten. Umgekehrt könnte man sagen: Wenn die Richtigkeit des Gaufs'schen Versuches und der daraus gezogenen Schlufsfolge zugegeben werde, sey das mit der Batterie erlangte Resultat eine nothwendige Folge davon.

Da ich durch die Beobachtung der Lichtphänomene in evacuirten Röhren eine specielle Aufforderung erhalten hatte, mich mit der Frage über die Abhängigkeit des Influenzstroms vom Widerstand eingehender zu befassen, so glaubte ich, dafs eine Wiederholung und Erweiterung der Gaufs'schen Versuche mir zunächst obläge, ungeachtet ich vorweg keinen Zweifel an der Richtigkeit derselben hegte.

Ein so feines Mefswerkzeug wie das Bifilar-Magnetometer zu diesem Zwecke anzuwenden, schien mir überflüssig; dagegen suchte ich die Wirkung so zu vergröfsern, dafs auch schon mit einem rohen Intrumente ein entscheidendes Resultat erhalten werden konnte. Ich wandte ein Galvanometer an, in welchem zwei Magnetstäbe von etwa 3 Zoll Länge und 1 Lin. Dicke ein halbwegs astatisches System bildeten, welches von 300 Windungen eines wohl isolirten Kupferdrahts umgeben war.

Als ich dieses Galvanometer durch kurze Drähte mit der Holtz'schen Maschine verband, erhielt ich eine Ablenkung von etwa 10°. — Dieselbe Ablenkung bekam ich als ich die kurzen Verbindungsdrähte vertauschte gegen eine nasse Schnur von 15 Fufs Länge, welche einen viele tausend Mal gröfseren Widerstand darbot.

1) Annal. Bd. 67, S. 535 und Bd. 69, S. 151. — Riefs, Elektricitätslehre Bd. 1, S. 468.

Eine in neuerer Zeit von Hrn. Holtz construirte Maschine, welche 20 sogenannte Elemente oder Erregungsstellen besitzt, und eine viel bedeutendere Elektricitätsmenge liefert als die meinige, gab mir Gelegenheit, den Versuch in gröfserem Maafsstabe zu wiederholen. Mit demselben Galvanometer, das zuvor gebraucht worden, wurde nun eine stehende Ablenkung von nahe 45° erhalten, und diese blieb sich ebenfalls gleich, es mochte die Verbindung des Instruments mit der Maschine durch kurze Drähte oder durch die erwähnte lange Schnur bewerkstelligt worden seyn.

Durch diese mehrmals wiederholten Versuche scheint mir die Richtigkeit der Gaufs'schen Angabe aufser Zweifel gestellt zu seyn, denn wenn auch die Schärfe der galvanometrischen Messung Einiges zu wünschen übrig läfst, so kann diefs doch bei der ungeheuren Differenz der verglichenen Widerstände gar nicht in Betracht kommen.

Defsungeachtet hielt ich es nicht für überflüssig, mich nach einem ferneren Beweis umzusehen, und ein solcher war denn auch alsbald gefunden, ein Beweis, directer und allgemeiner als der durch die Magnetnadel gelieferte, indem er zugleich die Richtigkeit des Gaufs'schen Versuchs und die des daraus gezogenen Schlusses auf eine untrügliche Weise darthut.

Dieser Beweis ergiebt sich, wenn man versucht, die von der Maschine bei verschiedenem Widerstande ihres Schliefsungsbogens gelieferte Elektricitätsmenge durch das alte bewährte Mittel der Maafsflasche quantitativ zu messen.

Ich richtete es so ein, dafs während die Maafsflasche in dem Bogen der Maschine befindlich war, eine nasse Schnur von 10, 15 oder 20 Fufs Länge mit Leichtigkeit ein- und ausgeschaltet werden konnte, und drehte nun die Scheibe mit mögsichst gleichförmiger Geschwindigkeit. Ich kann versichern, dafs in der Anzahl der Entladungen, welche die Flasche innerhalb einer bestimmten Zeit darbot, auch nicht der geringste Unterschied zu spüren war, der ungeheure Widerstand der nassen Schnur mochte in der Kette seyn oder nicht.

Ich habe diesen Versuch sowohl mit der Holtz'schen als mit der gemeinen Elektrisirmaschine angestellt. Der Erfolg war mit beiden derselbe.

Somit ist denn, glaube ich, strenge der Beweis geführt, dafs erstens — wie es Gaufs und vor ihm schon Ampère voraussetzte — die Elektricitäts-Erregung in den Elektrisirmaschinen nicht abhängt von dem Widerstande des die erregenden Elemente verbindenden Leiters, und zweitens, was eine Folge hiervon ist, dafs der Strom dieser Maschinen ebenfalls von einem solchen Widerstande unabhängig ist.

Eine Ausnahme hievon scheint auf den ersten Blick der Fall darzubieten, wo der Leiter eine dünne Glaswand enthält. Als ich die drei Kugelröhren, deren ich kürzlich in einer Notiz erwähnte [1]), gleichzeitig hintereinander in den Schliefsungsbogen einschaltete, welcher auch die Maafsflasche enthielt, folgten die Entladungen dieser Flasche merklich langsamer auf einander als im Fall die Röhren ausgeschaltet wurden. Indefs ist diese Ausnahme nur scheinbar. Denn erstlich ist nicht zu vermeiden, dafs von den dünnen Drähten, welche die Kugelröhren unter sich, sowie mit der Flasche und Maschine verbinden, Elektricität in die Luft ausströmt, und zweitens leisten diese Röhren, wie ich a. a. O. gezeigt habe, nicht blofs einen passiven Widerstand, sondern einen elektromotorischen, woraus eine Gegenkraft entspringt. Man sieht diefs auch deutlich aus den positiven Lichtpinseln an der rotirenden Scheibe; sie sind kürzer, wenn, ohne Maafsflasche, die Kugelröhren sich in dem Schliefsungsbogen befinden, als wenn diefs nicht der Fall ist.

Etwas Aehnliches beobachtet man, wenn man zu der Maafsflasche noch Holtz'sche Röhren in die Kette einschaltet. Ich wandte deren vier an, die, hintereinander liegend, eine Säule verdünnten Wasserstoffs von sieben par. Fufs Länge bildeten, und ihre sechszehn Trichter alle nach derselben Seite hinkehrten. Waren die Spitzen dieser Trichter dem positiven Pol zugewandt, so war bei den Enladungen der Flasche, was ihre Anzahl betrifft, kaum eine Ver-

1) Monatsberichte der Akad. 1868 April, und Ann. Bd. 134, S. 304.

langsamung wahrzunehmen; hatten sie aber die umgekehrte Lage, so erfolgte eine Verlangsamung, jedoch eine unbedeutende, — aus gleichem Grunde wie bei den Kugelröhren.

Evacuirte Röhren, die keine polare Differenz darbieten, wirken auch nicht verlangsamend auf die Entladungen der Maafsflasche, schwächen also den Influenzstrom nicht. Beweis davon lieferten mir zwei mit verdünntem Wasserstoff gefüllte Röhren jede von 2 Fufs Länge und 3 Lin. Durchmesser, die keine Trichter oder sonstige Verengerungen enthielten.

Selbst die freie Luft, sobald sie in Funken durchbrochen wird, schwächt den Influenzstrom nicht; nur darf die Funkenstrecke nicht zu grofs seyn. Macht man die Strecke so grofs, dafs die Funken theilweis oder ganz verschwinden, um einen Büschel Platz zu machen, so tritt allerdings eine beträchtliche Verlangsamung in dem Gang der Entladungen der Maafsflasche ein; allein man darf nicht vergessen, dafs dann ein bedeutender Theil der Elektricität in die Luft entweicht, ohne die Flasche zu erreichen.

Die Unabhängigkeit des Influenzstroms vom Widerstande wird nicht blofs durch die Magnetnadel und die Maafsflasche dargethan, sondern auch durch das Thermometer, wenn man versucht, die Funkenwärme zwischen den Elektroden der Maschine damit zu messen. Man findet, dafs diese Wärme unverändert dieselbe ist, der grofse Widerstand einer nassen Schnur von 10 Fufs Länge mag in der Kette seyn oder nicht. Ich mufs gestehen, dafs ich dieses Resultat nicht erwartet hatte. Die Entladungsfunken der Batterie zeigen bekanntlich nach Paalzow's Versuchen [1]) ein ganz anderes Verhalten.

Schliefslich ist es vielleicht nicht überflüssig, noch die Frage zu erörtern, wie denn die Unabhängigkeit des Influenzstroms vom Widerstand zu vereinbaren sey mit der wohl bekannten Thatsache, dafs eine Elektrisirmaschine merklich weniger Elektricität liefert, wenn das Reibzeug isolirt ist, also gleichsam durch einen Leiter von unendlichem Widerstand

1) Ann. Bd. 127, S. 126.

mit dem Conductor in Verbindung steht. Ich glaube diese Frage läfst sich zunächst durch die Gegenfrage paralysiren: Wie denn die Maschine überhaupt in diesem Falle noch einige Elektricität zu liefern im Stande sey. Bei Annahme einer Abhängigkeit des Stroms vom Widerstand scheint eine Elektricitäts-Erregung ohne Ableitung des Reibzeugs gar nicht möglich zu seyn [1]). Man würde also die Wirkung der Maschine in diesem Fall von einem stillen Entweichen der negativen Elektricität in die Luft herzuleiten haben.

Die Elektrisirmaschine verhält sich in diesem Falle offenbar analog der Volta'schen Säule. Aus dem Satze, dafs letztere desto weniger Elektricität erzeuge, als die leitende Verbindung zwischen ihren Polen eine schlechtere ist, würde, wenn er allgemein gültig wäre, folgen, dafs ganz ohne solche Verbindung auch keine Elektricitäts-Erregung in ihr stattfinden könne. Sie findet aber dennoch statt.

Man sieht also, dafs beide Sätze einer Einschränkung bedürfen, dafs beide das Daseyn eines Leiters von endlichem Widerstand voraussetzen und den Gränzfall eines unendlichen Widerstands aufser Acht lassen.

*Zusatz.* — Die Messung der magnetischen Wirkung des Influenzstroms hat mit einem kleinen Uebelstand zu kämpfen, in sofern alle Elektrisirmaschinen, selbst in einem vollkommen metallischen Schliefsungsbogen, immer die eine oder die andere Elektricität in Ueberschufs liefern, wodurch eine störende elektroskopische Wirkung auf die Magnetnadel hervorgebracht wird.

Bei der Holtz'schen Maschine waltet in der Regel die positive Elektricität vor. Man kann sie indefs leicht entfernen, wenn man den Kamm derjenigen Elektrode, von welcher sie geliefert wird, entweder etwas weiter von der Scheibe entfernt als den Kamm der anderen Elektrode, oder wenn man ihn um etwa 45° dreht (wie Hr. Holtz zu thun pflegt). Da hierbei indefs ein wenig von der Wirkung ver-

1) Die Reibung zweier Isolatoren aneinander zeigt indefs, dafs wirklich ohne alle Ableitung Elektricität erzeugt werden kann.

loren geht, so ist besser die positive Elektrode in ableitende Verbindung mit dem Erdboden zu setzen.

Bei der gemeinen Elektrisirmaschine ist das Verhalten complicirter. Verbindet man Conductor und Reibzeug durch irgend welchen Leiter, so findet man, durch ein daneben aufgestelltes Elektrometer, dafs derselbe, er mag auch noch so gut leiten (ich wandte z. B. einen Kupferdraht von 3 Fufs Länge und fast einer Linie Dicke an) bei dem Durchgang des Stroms fast immer freie Elektricität enthält, je nach Umständen, bald positive bald negative, die man auch in kleinen Funken aus ihm ziehen kann. Es rührt diefs offenbar davon her, dafs die beiden Processe, durch welche der Leiter mit Elektricität versehen wird, nämlich die Mittheilung von negativer Elektricität abseitens des Reibzeugs, und die Influenz abseitens der Scheibe, welche negative Elektricität aus ihm hervorlockt und dadurch positive in ihm freimacht, einander nicht immer vollkommen das Gleichgewicht halten. Tragen die s. g. Einsauger des Conductors keine Spitzen (wie es bei vielen Elektrisirmaschinen der Fall ist), so waltet in dem verbindenden Leiter die negative Elektricität vor; sind sie dagegen mit Spitzen versehen, so zeigt der Leiter die positive Elektricität in Ueberschufs, und dagegen erweist sich die Scheibe (nach der hübschen und mehrfach von mir bestätigten und abgeänderten Entdeckung des Hrn. Holtz) stark negativ elektrisch. Der Vorgang wird noch dadurch verwickelt, dafs von der Gegend der Tafftbekleidung der Scheibe aus fortwährend Funken von positiver Elektricität auf dem Glase entlang zu den negativen Einsaugern des Conductors überspringen.

## X. *Ueber die künstliche Herstellung von Blitzröhren; von Dr. W. Rollmann in Stralsund.*

Alle die mannigfachen Erscheinungen, welche der Blitz beim Niederfahren zur Erde uns zeigt, hat man im Kleinen nachzuahmen verstanden. »Es giebt nur einen Fall, sagt Arago, wo der Physiker nicht erzeugen kann, was die Natur mit so viel Leichtigkeit hervorbringt; er kann den Blitz in Kugelform nicht entstehen lassen, er kann jene kugelförmigen Anhäufungen von Materien nicht hervorbringen die sich langsam bewegen, ohne die Eigenschaft zu verlieren als Blitze die Körper zu treffen.« Lassen wir diese feurigen Kugeln, die, wie der Herausgeber der deutschen Ausgabe von Arago's Werken sagt, zum Theil wenigstens nur auf subjectiven Lichterscheinungen beruhen, bei Seite, so finden wir unter den vielen anderen Nachahmungen der Blitzwirkungen noch ein Unicum, das ist die Herstellung von Blitzröhren.

Als die bekannten Untersuchungen des Dr. Fiedler über die Blitzröhren der Senner Heide vor etwa 40 Jahren in der pariser Akademie mitgetheilt wurden, fand man den Versuch nicht unnütz, diese Erscheinung mittelst Hindurchleitung des Schlages einer Elektrisirmaschine durch nicht gar zu schwer schmelzbare Materien künstlich hervorzubringen.

Es vereinigten sich demzufolge, wie in diesen Annalen Bd. 13, S. 117 zu lesen, Hachette und Savart mit Beudant, um im *Conservatoire des Arts et Métiers* mit der Batterie im Charles'schen Cabinet, der stärksten in Paris, den Versuch anzustellen.

Die Aushöhlung eines Ziegelsteins wurde mit Glaspulver gefüllt und dadurch der Schlag geleitet. Man erhielt auf diese Weise Röhren, welche den in der Natur vorkommenden und dem Blitze zugeschriebenen völlig ähnlich waren, nur dafs sie im Verhältnifs zu den Mitteln kleinere Dimen-

sionen besafsen. Eine Röhre z. B. besafs die Länge von 25 Mllm. Der von einem Ende bis zum andern unregelmäfsig abnehmende Durchmesser betrug 3 bis $1\frac{1}{2}$ Mllm., der innere $\frac{1}{2}$ Mllm. Nach einem Zusatze von etwas Kochsalz zum Glase betrug die Länge einer anderen Röhre 30 Mllm., der äufsere Durchmesser im Mittel $4\frac{1}{2}$ und der innere 2 Mllm. Versuche mit gepulvertem Feldspath und Quarz gelangen nicht.

Spätere Versuche zur Darstellung dieser Röhren sind mir nicht bekannt. Vielleicht hat Manchen die starke Batterie von Charles zurückgeschreckt, deren Gröfse allerdings nicht genauer angegeben ist.

Es schien mir nun, da auch die pariser Akademiker den schwer schmelzbaren Sand mit Glaspulver vertauschten, angebracht, den Versuch mit noch leichter schmelzbaren Körpern zu wiederholen, und ich habe in Folge dessen schon mit einer einzigen Flasche von einem Quadratfufs einseitiger Belegung so gute Erfolge erzielt, dafs ich das Experiment zur Herstellug künstlicher Fulguriten für nicht schwieriger erklären mufs, als etwa das Einschmelzen eines Metallstreifens auf Glas.

Der Körper, welcher mir von allen untersuchten die besten Resultate lieferte, ist der Schwefel. Ich verwendete Schwefelblumen und zwar ist es für ein sicheres Gelingen nothwendig, dafs dieselben gewaschen seyen. Das Schwefelpulver wurde in eine etwa 17 Mllm. weite Glasröhre gefüllt, die beiderseits mit durchbohrten Glasplatten geschlossen wurde, um so den Funken seinen Weg vorzuschreiben. Bei einer Höhe des kleinen Glasgefäfses von nur 13 Mllm. gelang der Versuch gut, es bildeten sich vollkommen Röhren, die innere Schmelzung zeigten. Um dieselben von gröfserer Länge zu erhalten, vertauschte ich die Glasröhre mit einer anderen von gleichem Durchmesser und 20 Mllm. Länge. Jetzt geschah es aber häufig, dafs der Funke das Schwefelpulver nur auf geringe Entfernung oder auch gar nicht durchsetzte, statt dessen an den Wänden des Glases entlang ging, Halbröhren bildend und auf dem Glase eine

glänzende Spur zurücklassend. Ich habe daher Glasröhren nicht weiter verwendet, sondern einen anderen geräumigeren Apparat verwendet, der sich bewährt hat.

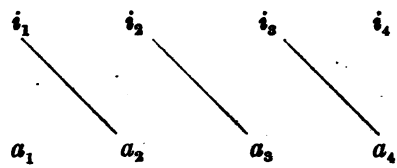
Derselbe besteht aus einem kleinen Trinkglase, welches sich nach oben schwach konisch erweiternd, einen mittleren Durchmesser von etwa 55 und eine Tiefe von 85 Mllm. hat. Der Boden ist in der Mitte durchbohrt und in das Loch ist ein Metallstift eingekittet, dessen unteres Ende mit der Bodenfläche abschneidet. Auf eine kreisrunde ebenfalls durchbohrte Glasscheibe, die sich bis fast zum Boden des Glases schieben läfst, ist ein Metallstäbchen gekittet, dessen Enden durch die Bohrung der Platte geht. Das Metallstäbchen trägt oben eine kleine Kugel, die noch aus dem Glase herausragt, wenn die Glasplatte ihren tiefsten Stand hat. Zur Führung des Stäbchens ist das Glas mit einem durchbohrten Deckel aus Kamm-Masse versehen. Die in dieſs Glas geschütteten Schwefelblumen packt man durch Aufklopfen dicht, setzt die Glasplatte auf den Schwefel und leitet dann durch das Glas, welches natürlich auf leitender Unterlage stehen muſs, den Schlag der Flasche oder Batterie. Ist das geschehen, so setzt man das geöffnete Glas umgekehrt auf einen Bogen Papier. Es senkt sich dann bei passend starkem Klopfen auf das Glas die ganze Schwefelmasse langsam herab, so daſs man die Röhren leicht herausbringen kann. Meist erhält man von dem dünnwandigen sehr zerbrechlichen Röhrchen nur Stücke. Doch habe ich sie bei vorsichtiger Behandlung bis zu 50 Mllm. Länge auch unversehrt erhalten.

Da ich bei diesen Versuchen sehr häufig Entladungen der Flasche oder Batterie vorzunehmen hatte, so lieſs ich den Schlag mittelst Selbstentladung durch das Glas gehen. Es läfst sich das bequem ausführen, wenn man bei der Holtz'schen Maschine die eine der beiden unter den Elektroden stehenden Ausziehstangen durch einen kleinen vertikal verschiebbaren Tisch ersetzt, auf den man das Glas stellt. Wenn die Elektrodenkugel den Knopf des Glases berührt, der Entladungsstrom also auſser dem Schwefel nur metalli-

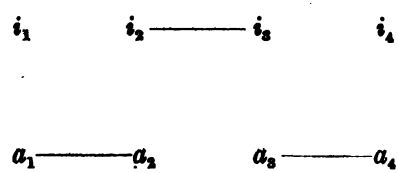
sche Leiter zu durchlaufen hat, ist auch der sonst so laute Knall der die Luft durchbrechenden Elektricität nicht mehr zu hören; man vernimmt nur einen unbedeutenden Knack oder Ruck.

Bei Anwendung einer Flasche von einem Quadratfuſs einseitiger Belegung habe ich Röhren von 50 bis 60 Mllm. Länge erhalten bei einer innern Weite von etwa 2 Mllm. Vier der genannten gleiche Flaschen, zur Batterie verbunden, lieferten, wie zu erwarten war, keine längeren Röhren, doch war ihr Durchmesser etwa der doppelte. Längere Röhren erhielt ich, als ich die vier Flaschen zu einer Säule verband, also Cascadenströme benutzte.

Da es gleichgültig ist, welche Elektricität man auf der äuſseren oder inneren Belegung einer Flasche anhäuft, und da die Drahtverbindung des Knopfes der einen Flasche mit der äuſseren Belegung der folgenden nicht gerade bequem ist, so habe ich eine andere Art der Aufstellung für die Flaschensäule gewählt, als die gebräuchlichste, welche bei Biot und Anderen abgebildet ist. Es seyen $i_1$ $i_2$ $i_3$ $i_4$ ... die inneren und $a_1$ $a_2$ $a_3$ $a_4$ ... die äuſseren Belegungen von Flaschen, so wird die bekannte Verbindung der Belegungen zur Flaschensäule durch das Schema:




angedeutet, während meine Verbindungsweise die folgende ist:




Die inneren Belegungen werden also abwechselnd + und — Elektr. enthalten und ebenso die äuſseren. Jede Flasche steht auf einem Glasteller. Die Verbindung der inneren

Belegungen ist die gewöhnliche bei der Batterie angewandte. Zur Verbindung der äufseren Belegungen dient ein passend gekrümmter federnder Draht, welcher auf dem Rande der Teller ruht. Bei gerader Flaschenzahl hat man die erste und letzte innere Belegung (oder nach Belieben die entsprechenden äufseren) zur Verbindung mit den Elektroden der Maschine frei.

Bei Benutzung des Cascadenstroms von vier Flaschen, die zu zwei Elementen verbunden waren, erhielt ich in dem Schwefelpulver Blitzröhren von einer Länge, wie sie das oben beschriebene Glas erlaubte, nämlich 80 Mllm. Ihr innerer Durchmesser war etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Mllm. Eine Verbindung der vier Flaschen zur Säule aus vier Elementen gab in sofern weniger günstige Resultate, als die Röhren geringere Dicke hatten.

Die Röhren sind unregelmäfsig hin- und hergekrümmt und überall ziemlich von gleicher Weite, falls sie einfach sind. Es tritt aber auch der Fall ein, dafs sie sich verästeln und somit die Form der natürlichen Blitzröhren nachahmen. Die Aeste verlaufen in Spitzen oder vereinigen sich auch wieder zu einer stärkeren Röhre. Die Verästelung tritt häufiger ein, wenn man die eine der beiden Spitzen, zwischen denen der Funke überschlägt, durch eine leitende Platte ersetzt, also das in der Natur vorkommende Verhältnifs nachahmt. Es theilt sich dann sehr oft die Röhre in gröfserer oder geringerer Entfernung von der Spitze in Aeste, die meistens die Platte erreichen, mitunter aber auch blind endigen. Im Querschnitt sind die Röhren rund, zeigen sich innen glatt durch Schmelzung und haben aufsen das pulverige Ansehen der Schwefelblumen. Die mit einer Flasche erzeugten engeren Röhren sind dünnwandig und nach aufsen gut gerundet. Die mit der Batterie hervorgebrachten weiteren haben dickere Wände, sind oft weniger gut gerundet, haben aufsen unregelmäfsige Längsfurchen oder sind stumpfzackig und knorrig. War der Schwefel locker gepackt, so zeigen sich auch Längsspalten, ja es erscheint dann die Röhre oft nur wie ein Netzwerk

von Stäbchen. Je lockerer das Schwefelpulver aufgeschichtet ist, desto weiter werden die Röhren.

Die verschiedene Beschaffenheit der Röhren erinnert an Fiedler's Beschreibung der Blitzröhren: »Alle Blitzröhren mit starken Seitenwänden haben stets eine zackige, knorrige Aufsenseite.... Blitzröhren, welche in ihrer ganzen Länge nur dünne Seitenwände haben, zeigen stets eine gerundete Aufsenfläche und eine rundere innere Höhlung.... Dafs zwischen den Blitzröhren, welche in ihrer ganzen Länge nur dünne und aufsen rundere Seitenwände haben und den Blitzröhren mit stärkeren und aufsen zackigen und knorrigen Seitenwänden eine Verschiedenheit in Absicht der ± Elektr. stattgefunden habe, läfst sich zwar vermuthen, aber nicht nachweisen. Bei denen mit zackigen knorrigen Aufsenseiten sind alle Nebenäste meist gerundeter von aufsen und haben dünne Seitenwände, auch werden sie nach dem Ende zu meist runder: hier scheint also eine abnehmende Intensität des elektrischen Feuers zu Grunde zu liegen. Dafs diese nach dem Ende zu stattfinden mufste, zeigt der hier augenscheinlich immer leitender werdende Sand, aber auch bei Seitenästen ging ja auch nur ein Nebenfunke aus dem Hauptstrahle.«

Dafs die verschiedene Beschaffenheit der Röhren von der Intensität des elektrischen Schlages abhänge, hat, wie oben gezeigt ist, Fiedler richtig vermuthet. In Betreff der + oder — Elektr. habe ich keinen Unterschied wahrnehmen können.

Führt man mehrere Entladungen nach einander durch den Schwefel, so sollte man glauben, der zweite Schlag würde den Weg aufsuchen, welchen der erste gebahnt, doch habe ich das nur so gefunden, wenn der Weg durch die zu durchbohrende Schwefelmasse nicht zu lang war; befand sich dagegen eine hohe Schwefelschicht im Glase, so trat das Gegentheil ein und ich erhielt beim Nachsuchen ein ganzes Bündel Röhren, die nach den Spitzen hin zusammenliefen. War nach mehreren Entladungen nur eine Röhre vorhanden, so war dieselbe viel weiter als sonst,

von unregelmäfsigem Querschnitt und nicht fest genug, um herausgenommen zu werden.

Läfst man die Glasplatte nicht auf dem Schwefel ruhen, sondern stellt sie etwa 1 Centim. darüber fest, so mufs der elektrische Funke aus der obern Spitze in das freiliegende Pulver schlagen. An der Stelle, wo das geschieht, bildet sich dann eine trichterförmige Erweiterung ohne sichtbare Schmelzung, deren Fortsetzung eine innen geschmolzene Röhre bildet. Den Blitzschlag hat man auf freiem Felde nur selten auf frischer That ertappt; wo es indefs geschehen, hat man auch in mehreren Fällen den genannten Trichter beobachtet. Am 17. Juli 1823 schlug der Blitz zu Rauschen in Ostpreufsen längs dem Stamme einer Birke in die Erde. Professor Hagen zu Königsberg untersuchte die Sache wenige Tage darauf. Er fand am Fufse der Birke zwei Löcher. Das eine ging kaum einen Fufs nieder und bis zu dieser Tiefe zeigte sich Nichts der Beachtung Werthes, gleich darauf aber erschien die Blitzröhre. Auf die zweite Oeffnung, die der Blitz in die Erde gebohrt hatte, folgte keine Blitzröhre. — Den 29. April 1825 schlug der Blitz bei dem in der Senne gelegenen Dorfe Augustdorf in ein Roggenfeld. Die Stelle wurde von einem dasigen Einwohner an dem daselbst aufsteigenden Rauche bemerkt. Am 3. Juni 1825 begab sich Hr. Hentzen, in Begleitung zweier anderen Herren, nach jener Stelle. Beim vorsichtigen Nachgraben fand sich, dafs das Loch, welches der Blitz gemacht, 9 bis 10 Zoll im Durchmesser und 3 bis 4 Zoll Tiefe hatte. In der Dammerde wurden nur einzelne kleine Stücke zusammengesinterter Erde gefunden. Gleich unter dieser aber, wo der reine Sand anfing, zeigte sich die Röhre in der Dicke eines halben Zolles.

Die vereinzelten Wahrnehmungen, dafs natürliche Blitzröhren stellenweise durch Eisen grün und durch Manganoxyd blau gefärbt erscheinen, verbunden mit den Beobachtungen van Marum's, dafs durch elektrische Entladungen Metalloxyde zersetzt werden, legten den Gedanken nahe

dem Schwefel ebenfalls fremde Beimischungen zu geben. Ein Zusatz von Metallen oder metallischen Verbindungen hinderte auch nicht die Entstehung der Röhren und gab in vielen Fällen Veranlassung zur Bildung von Schwefelmetallen. Durch Hinzufügung geringer Mengen von Eisen, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Bleiglätte wird die Röhre innen geschwärzt. Schwefelantimon (Grauspiefsglanzerz) färbte das Innere der Röhre rothbraun. Zinkweifs und Braunstein veranlafsten keine Färbung. Ohne den Erfolg zu beeinträchtigen, kann man die Quantität der metallischen Zusätze bedeutend vermehren. Als dem Schwefel $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes Eisen zugemischt war, erhielt ich noch gute Röhren, die gegen solche aus reinem Schwefel eine etwas erhöhte Festigkeit zeigten.

Aufser in Schwefel habe ich die elektrischen Röhren (man könnte sie so nennen zum Unterschiede von den Blitzröhren) auch in anderen Pulvern darzustellen versucht, aber nur mit halbem Erfolge. In allen dem Versuche unterworfenen Substanzen erhielt ich zwar Röhren, aber sie hatten keine festen Wände, waren also nicht viel anders beschaffen, als Löcher, die man durch Einstofsen eines Pfriems in das Pulver bilden kann. Bei etwas backendem Pulver waren die Wände der elektrischen Röhren mattcylindrisch geformt, beim Gegentheil oft theilweis wieder zusammengestürzt. Von Harzen wandte ich an: Colophonium, Asphalt und Bernstein. Namentlich das erste gab eine wohlgebildete Röhre, deren Wände leicht geschwärzt aber ohne sichtbare Schmelzung waren. Ferner gebrauchte ich: Glas, Smalte, Bleiweifs, Bleiglätte, Zinkweifs, Talk, Zucker und geschabtes Stearin. Glas, mit etwas Kochsalz gemischt, gab Spuren von Schmelzung; Bleiweifs zeigte einen leichten grauen Anflug; Stearin lieferte Röhren mit gut geschmolzenen Wänden, sie waren aber aus der übrigen Masse nicht loszulösen. Wiederholte Entladungen erweiterten die Röhren in den genannten Pulvern, brachten aber bei schlecht stehenden Wänden diese zum Theil zum Einsturz, so dafs sich der untere Theil der Röhre wieder aus-

füllte. Bei solchen Substanzen, die etwas leitend sind, ist die Selbstentladung der Batterie nicht anwendbar.

Beim Bilden der Röhren ist offenbar dem elektrischen Funken aufser seiner chemischen Wirkung noch eine zweifache Thätigkeit zuzuschreiben. Er reifst den Isolator mechanisch nach allen Seiten auseinander und schmilzt durch seine Hitze die Wände des gebildeten Kanales. Kann das Pulver beliebig ausweichen, wie bei der oben erwähnten Trichterbildung, dann tritt die Schmelzung nicht ein.

Auffallend sind die Verzweigungen, zu denen in der homogenen Masse der Schwefelblumen ein Grund wohl nicht liegen kann. Schlug der Funke im Glase zwischen Spitzen über, so waren, wenn sich überhaupt Aeste bildeten, diese stets dem Boden zugerichtet. Da nun oben bereits gesagt ist, dafs ein Vertauschen der einen Spitze mit einer leitenden Scheibe die Bildung der Verzweigungen befördert, und diese stets der Platte zugewandt sind, so mufs auch die metallne Tischplatte, auf der das Glas beim Entladen stand, die Verzweigung und deren Richtung veranlafst haben. Legt man etwa mitten in die Schwefelmasse einen Stanniolstreifen, welcher indefs den Wänden des Glases mit seinem Rande nicht zu nahe kommen darf, weil sonst sich der Entladungsschlag leicht seinen Weg am Glase entlang sucht und so halb cylindrische Röhren bildet; so sind die Aeste von beiden Spitzen aus dem Stanniolblatte zugewendet. Sie treffen von beiden Seiten nicht auf dieselbe Stelle; auch die Zahl der Aeste, welche von unten und oben die leitende Scheibe treffen, ist verschieden. Wo sie auf dem Stanniol enden, ist derselbe wie mit einer stumpfen Spitze eingedrückt, zeigt einen Fleck von Schwefelmetall und ist auch bei starken Aesten durchbohrt mit aufgeworfenem Rande.

Man kommt bei den Verzweigungen unwillkürlich auf die Idee, sie seyen durch die Partialentladungen veranlafst. Oben habe ich erwähnt, dafs wiederholte Entladungen im Schwefel nicht immer denselben Weg wählen. Ja wenn ein erster Schlag durch das Pulver gegangen war, so wählte oft bei unveränderter Stellung des Apparats der folgende

den längeren Weg durch die Luft, so dafs die Elektroden erst weiter von einander entfernt werden mufsten, um eine zweite Röhre zu erhalten. Es schien mir daher möglich, dafs man zwischen zwei Stanniolblättchen die Aeste ganz von einander getrennt oder mit anderen Worten mehrere Röhren nebeneinander durch einen Schlag erhalten könne. Ich habe indessen diese Vermuthung nicht bestätigt erhalten. Trotzdem bleibt es aber wohl wahrscheinlich, dafs der Grund für die Bildung der Verzweigungen in den Partialentladungen liegt.

Zum Schlufs sey auch noch der Wirkung des rothen, durch Einschalten eines nassen Fadens erhaltenen, Funkens gedacht. Liefs ich den rothen Funken aus einiger Entfernung auf die glattgedrückte Fläche des Schwefelpulvers schlagen, so zeigte sich eine kleine geschmolzene Stelle, und zwar, der bekannten Wirkungsweise des Funkens entsprechend, ohne merkbare Zerstreuung des Pulvers, ohne Trichterbildung. Diese Stelle ist der Anfang eines Fadens von geschmolzenem Schwefel, der sich leicht aus der Masse herausnehmen läfst. Die Batterie von vier Flaschen (nicht Säule) gab einen unregelmäfsig gekrümmten Faden, der bei einer Länge von 18 Mllm. etwa 0,5 Mllm. Dicke hatte. Es ist dieser Faden viel fester als eine elektrische Röhre von ungefähr gleicher Dicke, die mittelst der Röhrenflasche erzeugt war. Die dünne Röhre zeigte ihre Höhlung sehr leicht, während ich in dem Gebilde, welches durch den rothen Funken hervorgebracht war, auch mit scharfer Lupe keinen inneren Kanal entdecken konnte. Ich halte daher den Faden für massiv und sehe darin eine interessante Bestätigung der von Zündungsversuchen her bereits bekannten Wirkung der verzögerten Entladung.

Es erinnern diese geschmolzenen Fäden an die in den sandigen Ebenen von Bahia gefundenen Blitzröhren, über welche Dr. Schwägrichen (Gilb. Ann. Bd. 61, 1819, S. 259) berichtet. Sie sind gleichfalls nicht hohle Röhren, sondern unregelmäfsig und tief gefurchte, kantige Stücke mit starker Verglasung. Ob die geschmolzenen Schwefelfa-

den eine ähnliche Form haben, liefs sich bei ihrer geringen Dicke und wegen des anhängenden Schwefelpulvers nicht recht erkennen. Bei Anwendung einer stärkeren Batterie, als sie mir zu Gebote stand, würde sich das wohl unschwer entscheiden lassen.

## XI. *Pseudoskopische Erscheinungen; von Dr. W. Rollmann in Stralsund.*

Die HH. Sinsteden und Mohr haben im CXI. Bande dieser Annalen die Täuschung besprochen und erklärt, welche eine aus der Ferne gesehene Windmühle in Bezug auf ihre Umdrehungsrichtung zuläfst, falls man die Mühle entweder senkrecht zur Radfläche oder auch schief, von der Seite her, ansieht. In beiden Fällen kann man die Bewegung der Flügel leicht umkehren. Die Wendung der Silhouette, wie Mohr das Bild der Mühle passend bezeichnet, wird unmöglich, wenn man sich so weit annähert, dafs man die Flügel vor dem Thurme oder umgekehrt erkennt.

Es läfst indessen die kurz angedeutete Erscheinung noch einige Erweiterungen zu.

Nimmt man nämlich eine solche Stellung zur Mühle ein, dafs Flügel und Thurm nicht vor einander erscheinen können, sondern neben einander liegen, so gelingt es schon in weit gröfserer Nähe, die Umkehrung der Drehung wahrzunehmen, trotzdem dafs man an der Mühle viel Detail und keineswegs eine blofse Silhouette erblickt. Man mufs nur eben nicht gerade die Drehungsaxe fixiren, weil diese das Vorn und Hinten wieder zeigen würde. Dafs der Thurm dann an der eintretenden Wendung nicht Theil nimmt, ist selbstverständlich.

Befindet man sich nahezu in der Drehungsebene der Flügel, so kann man eine noch auffallendere Täuschung

wahrnehmen. Es gelingt nämlich dann, aufser der schon erwähnten Wendung in der Drehung aller Flügel, auch das eine Paar rechtläufig, das andere rückläufig zu sehen. Man beobachtet also gleichzeitige Bewegung beider Flügelpaare in entgegengesetzten Richtungen, wobei sich zwei Flügel scheinbar durchdringen, wenn dem Auge ihre Spitzen in gleicher Höhe erscheinen. Auch hier mufs man es vermeiden, die Drehungsaxe zu fixiren, sonst läfst sich die Täuschung nicht hervorrufen oder sie verschwindet.

Verdeckt ein zwischenliegender Gegenstand die Mühle so weit, dafs von den nach oben gerichteten Flügeln nur ohngefähr noch deren obere Hälfte sichtbar bleibt, so kann für das Auge die drehende Bewegung ganz verschwinden; die Flügel werden statt dessen abwechselnd ausgestreckt und wieder eingezogen, wie ein Paar Schneckenfühler. [1])

Will man die in Rede stehenden Täuschungen am Modell beobachten, so eignen sich dazu ganz vorzüglich die bekannten Plateau'schen Drahtnetze. Sowohl beim ruhigen Halten, als auch beim Drehen des Stiels zwischen den Fingern, gelingt die Umstülpung des Körpers, die im letzteren Falle um so frappanter erscheint, als man die richtige Drehung fühlt und die entgegengesetzte sieht. Eine sehr auffallende Täuschung tritt noch hinzu, wenn man der Rotation des Körpers um seinen Stiel als Axe zugleich eine Bewegung um die haltenden Fingerspitzen als Drehungsmittelpunkt, also eine Revolution hinzufügt. Es ist keine *ganze* Drehung erforderlich, sondern nur ein drehendes Heben und Senken des Körpernetzes in vertikaler, durch das Auge gehender Ebene. Das Neigen und Heben des Stiels sieht man richtig, das gleichzeitige des Körpers entgegengesetzt. Die Erscheinung ist so in die Augen fallend, dafs man glau-

1) Hr. Dr. Kämmerer-Andershof theilte mir mit, dafs man ganz ähnliche Täuschungen wie bei der Windmühle auch bei einem segelnden Schiffe in Bezug auf die Windrichtung haben könne; indem man nämlich bei günstiger Stellung die Ausbauchung des Segels ebensowohl concav als convex sehen und auch über die Richtung der das Segel haltenden Gaffel in Zweifel seyn könne.

ben mufs, das kleine Modell habe an der Stelle, wo der Stiel an das Netz befestigt ist, ein Universalgelenk, welches gleichzeitig Drehung und Biegung zuläfst.

Die Erklärung bietet keine Schwierigkeit. Neigt man den Körper von sich fort, nach abwärts, so machen vordere und hintere Seite desselben für das Auge entgegengesetzte Bewegungen, eine hintere Ecke bewegt sich abwärts, eine vordere aufwärts. Da nun bei Pseudoskopie die genannten Ecken in ihrer Lage vertauscht sind, so erscheint auch die durch das Neigen bewirkte Drehung umgekehrt. Aehnlich beim Rotiren.

Stellt man das Modell fest auf, so folgt das Körpernetz bei Pseudoskopie jeder Bewegung des Kopfes. Es dreht sich bei seitlicher Fortbewegung des Kopfes mit diesem in gleicher Richtung, es hebt und senkt sich beim Heben und Neigen des Kopfes, wie wenn es eine Magnetnadel wäre und der Beobachter sie durch Anziehung lenkte. — Die Umstülpung des Körpernetzes ruft man nach Dove leicht hervor durch Fixiren einer entfernten Ecke; sie gelingt, da man es mit einem nahen Gegenstande zu thun hat, leichter beim monokularen Sehen als beim Gebrauche beider Augen.

Es gehört zu diesen Bewegungstäuschungen auch Mohr's Beobachtung am Brandenburger Thore, wo bei pseudoskopischem Sehen die Pferde der Quadriga bei Annäherung von den Linden her, sich scheinbar in die Höhe richten. Die Quadriga dreht sich in vertikaler Ebene.

Stellt man obige Beobachtungen mit einem geeigneten Körpernetze, z. B. einem Kubus, an, so zeigt sich auch sehr eclatant die bekannte Gröfsenveränderung, die mit Pseudoskopie der Entfernungen verbunden ist: der Kubus wird zum Obelisken.

## XII. *Ueber das Leitungsvermögen einiger Flüssigkeiten für Wärme; von A. Paalzow.*

Ueber das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten für Wärme liegen meines Wissens keine anderen Angaben vor, als die von Despretz (*Ann. d. chim. et de phys. T. LXXI, p.* 216) über das Wasser. Mit Untersuchungen über das Leitungsvermögen von Flüssigkeiten für Elektricität beschäftigt, interessirte mich, theoretischer Betrachtungen wegen, die Frage, ob auch bei den Flüssigkeiten ein Zusammenhang stattfinde zwischen Leitung der Wärme und Leitung der Elektricität. Ich stellte deshalb die zu schildernden Versuche an, um nur das Phänomen im Allgemeinen kennen zu lernen, nicht um absolut genaue Zahlen zu geben, da mir zur Lösung solcher Aufgabe die nöthigen Mittel nicht zu Gebote standen.

Zu den Versuchen diente ein cylindrisches Glasgefäfs von 60$^{mm}$ innerem Durchmesser. Dasselbe wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, und obenauf, die Flüssigkeit berührend, ein Kupfer- oder Bleigefäfs gesetzt; in welches aus einem kleinen Dampfkessel fortwährend Wasserdämpfe einströmten. Das aus den Dämpfen condensirte Wasser wurde wieder in den Dampfkessel zurückgeleitet.

In dem Gefäfse wurden seitlich vier horizontale Thermometer angebracht, so dafs die Gefäfse derselben mit der Axe des cylindrischen Glases zusammenfielen. Da dem vierten Thermometer, wegen Veränderungen mit dem Glasgefäfse nicht immer dieselbe Entfernung vom dritten gegeben werden konnte, so werde ich die Temperaturen desselben nicht überall anführen. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten mufsten ungefähr 8 bis 10 Stunden erwärmt werden, bis die Thermometer constante Temperaturen zeigten.

Zuerst wurde Wasser mit concentrirter Kochsalzlösung verglichen. Das Aufsatzgefäfs war von Kupfer, das erste

Thermometer war 10mm von der erwärmenden Gefäfswand, die übrigen drei folgten in Abständen von 60mm.

I. Wasser und Kochsalz.

| | Wasser | Kochsalz |
|---|---|---|
| I. Thermometer | 72°,4 C. | 72°,2 C. |
| II. Thermometer | 26 | 23 ,8 |
| III. Thermometer | 20 | 17 ,9 |
| IV. Thermometer | 19 | 17 ,4 |
| Aeufsere Temperatur | 13° | 15° C. |

Bildet man nun aus den ersten drei Temperaturen $t_0$, $t_1$, $t_2$ die Quotienten $q = \frac{t_0 + t_2}{t_1}$, so ist er für Wasser 3,6, für Kochsalzlösung 3,79, woraus hervorgeht, dafs Wasser besser leitet als Kochsalz.

Da die Thermometer so weit auseinanderstanden, dafs die Temperaturen sehr schnell abnahmen, so wurden nun die drei ersten Thermometer, je 30mm von einander entfernt, befestigt. Es wurde verglichen Wasser und concentrirte Kupfervitriollösung.

II. Wasser und Kupfervitriol.

| | Wasser | Kupfervitriol |
|---|---|---|
| I. Thermometer | 73°,2 C. | 72°,5 C. |
| II. Thermometer | 34 ,3 | 34 ,2 |
| III. Thermometer | 22 ,2 | 22 ,2 |
| Aeufsere Temperatur | 14°,5 | 14°,5 |

Die Quotienten ($q$) sind für Wasser 2,78, für Kupfervitriol 2,77, beide leiten daher beinah gleich gut.

Zum Vergleich von Wasser mit Schwefelsäure (sp. Gewicht 1,25) wurde das Aufsatzgefäfs von Blei gewählt, das erste Thermometer war von der erwärmenden Bleiwand 14mm entfernt.

III. Wasser und Schwefelsäure.

| | Wasser | Schwefelsäure |
|---|---|---|
| I. Thermometer | 63° C. | 65°,7 C. |
| II. Thermometer | 31 | 32 |
| III. Thermometer | 22,75 | 23 |
| Aeufsere Temperatur | 16° C. | 16° C. |

Die Quotienten ($q$) sind für Wasser 2,74, für Schwefelsäure 2,77, so dafs Wasser etwas besser als Schwefelsäure leitet.

Um auch noch concentrirte Zinkvitriollösung mit Wasser zu vergleichen, stellte ich den Apparat noch einmal zusammen und untersuchte zugleich auch Quecksilber.

IV. Quecksilber, Wasser, Zinkvitriol.

| | Quecksilber | Wasser | Zinkvitriol |
|---|---|---|---|
| I. Thermometer | 82° C. | 68° C. | 65° C. |
| II. Thermometer | 65 | 36,2 | 32,5 |
| III. Thermometer | 50,8 | 25 | 20,2 |
| Aeufsere Temperatur | 16° C. | 14° C. | 15° C. |

Die Quotienten ($q$) sind für Quecksilber 2,04, für Wasser 2,57 und für Zinkvitriol 2,64.

Um das Verhältnifs der Leitungsvermögen der verschiedenen Flüssigkeiten zu berechnen, hätten die Quotienten

$$q = \frac{t_0 + t_2}{t_1} \qquad q_1 = \frac{t_1 + t_3}{t_2}$$

constant seyn müssen, was aber nicht der Fall ist, wie es die erste Tabelle zeigt; jedenfalls hätten zur Controle noch mehr genau gleich entfernte Thermometer angebracht werden müssen.

Ich begnüge mich daher zum Schlufs mit der Zusammenstellung der Flüssigkeiten in so geordneten Reihen, dafs das bestleitende vorangeht.

| Leitungsvermögen für | |
|---|---|
| Elektricität | Wärme |
| Quecksilber | Quecksilber |
| Schwefelsäure | Wasser |
| Kochsalz | Kupfervitriol |
| Zinkvitriol | Schwefelsäure |
| Kupfer | Zinkvitriol |
| Wasser | Kochsalzlösung. |

## XIII. *Vier Aufhängungspunkte mit gleicher Schwingungsdauer am Pendel; von A. Weinhold.*

Bei der Besprechung des Reversionspendels ist regelmäfsig nur von zwei um die Länge des isochronen, einfachen Pendels von einander entfernten Aufhängungspunkten mit gleicher Schwingungsdauer die Rede, während doch vier solcher Punkte vorhanden sind, welcher Umstand wohl nicht überall als selbstverständich übergangen, sondern hier und da wirklich übersehen worden ist, denn es findet sich geradezu der Satz, dafs der Abstand zweier Aufhängungspunkte von gleicher Schwingungsdauer gleich der Länge des isochronen, mathematischen Pendels sey [1]), während doch von den sechs vorhandenen Abständen zwischen den vier Punkten nur zwei diese Gröfse haben.

Es ist mir sogar ein zum Reversionspendel bestimmtes Instrument mit festen Schneiden und beweglichen Gewichten zu Handen gekommen, bei dem es durch keine Verschiebung der Gewichte möglich war, zwei wirklich um die Pendellänge von einander entfernte Aufhängungspunkte in die Schneiden zu bringen.

Aus der Formel für das physische Pendel

$$l = z + \frac{k^2}{z}$$

in welcher

$l$ die Länge des isochronen, einfachen Pendels,
$z$ den Abstand des Aufhängungspunktes vom Schwerpunkt,
$k$ den Trägheitshalbmesser, bezogen auf den Schwerpunkt als Rotationsmittelpunkt

1) So findet sich der Satz z. B. in Weisbach, theor. Mechanik, 4. Aufl., S. 631 und Müller Lehrb. d. Physik, 6. Aufl. Bd. I, S. 293, ohne dafs ausdrücklich hervorgehoben ist, dafs die in den beistehenden Figuren angedeutete, unsymmetrische Lage des Schwerpunkts gegen die Aufhängungspunkte unbedingtes Erfordernifs für die Richtigkeit des Satzes in dieser Form ist.

bedeutet, ist ohne weiters ersichtlich, dafs es gleichgültig ist, nach welcher Seite vom Schwerpunkt man den Abstand $z$ mifst, dafs also für jeden der zwei gewöhnlich betrachteten Punkte noch ein anderer, vom Schwerpunkt nach der entgegengesetzten Seite in gleichem Abstande liegender Aufhängungspunkt mit gleicher Schwingungsdauer vorhanden ist.

Man kann auch von dem zuerst angenommenen Aufhängungspunkte eines Pendels auf der Schwerlinie desselben abwärts in einer Entfernung $a < z$ oder $b > z$ einen neuen Aufhängungspunkt so bestimmen, dafs für dessen Abstand vom Schwerpunkte

$$z' = z - a$$

oder

$$z'' = b - z$$

wiederum

$$z' + \frac{k^2}{z'} = z'' + \frac{k^2}{z''} = z + \frac{k^2}{z} = l$$

$$a' = 0; \qquad b' = 2z;$$

$$a'' = z - \frac{k^2}{z}; \qquad b'' = z + \frac{k^2}{z}.$$

Von den äufsersten Punkten kann nun einer oder es können auch beide aufserhalb des materiellen Pendels zu liegen kommen: es können aber auch die Punkte paarweise so nahe zusammenfallen, dafs eine Verwechselung derselben beim Experimentiren möglich ist, denn wie man sieht, werden die Werthe von $a'$ und $a''$ und von $b'$ und $b''$ einander gleich, wenn $z = k$ ist, d. h. wenn der Aufhängungspunkt um den Trägheitshalbmesser vom Schwerpunkt entfernt ist.

Will man noch darauf Rücksicht nehmen, dafs es nicht nöthig ist, nur in einer Geraden die Aufhängungspunkte zu nehmen, so kann man sagen:

*Wenn ein Pendel gleiche Schwingungsdauer hat bei der Aufhängung an zwei unter sich parallelen Axen, deren Abstände vom Schwerpunkt verschieden sind, so ist die Summe dieser Abstände gleich der Länge des isochronen, mathematischen Pendels.*

Chemnitz, im Juli 1868.

## XIV. *Ueber die Krystallisation hemiëdrischer Substanzen; von Hrn. D. Gernez.*

(*Compt. rend. T. LXVI, p.* 853.)

Im Laufe seiner glänzenden Untersuchungen über die Relationen zwischen den Krystallformen und dem Drehungsvermögen gewisser Snbstanzen, hat Hr. Pasteur 1851 erkannt, dafs mehre Verbindungen, namentlich der ameisensaure Strontian, obwohl unwirksam im Zustand der Lösung und im System der geraden rhombischen Prisma krystallisirend, doch die Kennzeichen der nicht überdeckbaren Hemiëdrie darbieten. Die Lösungen dieser Körper setzen beim Verdampfen oder Erkalten zweierlei Krystalle ab: an den einen sind die hemiëdrischen Krystalle in einem gewissen Sinn gerichtet, während bei den anderen, obwohl aus denselben Flächen und unter denselben Winkeln gebildet, diese Flächen eine direct entgegengesetzte Richtung haben, solchergestalt, dafs der eine Krystall das Spiegelbild des anderen seyn würde; mit einem Wort: es giebt rechte und linke Krystalle vom ameisensauren Strontian. Die Lösungen der einen oder anderen dieser beiden Krystallspecies haben keine Wirkung auf das polarisirte Licht, besitzen aber die merkwürdige Eigenschaft, dafs die Lösungen der rechten Krystalle, so gut wie die der linken, beide Arten von Krystallen geben. Ueberdiefs findet man, dafs bei einer und derselben Operation fast gleiche Mengen von jeder Krystallspecies abgesetzt werden. Es scheint also natürlich anzunehmen, dafs sich in einer Lösung von ameisensaurem Strontian vermöge einer molecularen Spaltung (*dédoublement*) der Substanz gleichzeitig ein rechter und ein linker Krystall bilde. Gerade diesen Punkt habe ich aufzuklären gesucht, und zwar mit Hülfe übersättigter Lösungen.

Ich habe früher gezeigt, dafs die meisten Salze im Zustande übersättigter Lösungen erhalten werden können und ohne zu krystallisiren sich innerhalb Temperaturgränzen

halten, die nach der Concentration der Flüssigkeit verschieden sind. Die wenig concentrirten Lösungen des ameisensauren Strontians in Wasser halten sich leicht in gewöhnlicher Temperatur. Man bereitet eine Lösung dieser Art, indem man eine in der Kälte gesättigte Lösung einige Minuten lang in einem Ballon sieden läfst und darauf den Hals des Ballons neigt, um zu verhindern, dafs krystallinischer Staub hineinfalle, der immer mehr oder weniger in Laboratorien verbreitet ist. Bringt man nun mittelst eines Metallstabes ein loses Stückchen von einem z. B. rechten Krystall hinein, so sieht man bald Krystalle erscheinen, die sich nach und nach vergröfsern. Wenn sie aufgehört haben sich zu vergröfsern, gieſst man die Mutterlauge ab, und unter diese Krystalle einen nach dem anderen; man findet, dafs sie alle rechte sind. Bei mehr als zwanzig Operationen ist es mir nicht vorgekommen, einen einzigen linken Krystall zu finden. Das eingeführte Krystallstückchen bedingt also die Richtung aller Molecüle, welche sich sucessive aufeinander ablagern. Dampft man die Mutterlauge ein, so bekommt man eine übersättigte Lösung, in welcher man auf dieselbe Weise die Ablagerung rechter Krystalle hervorrufen kann, und wiederholt man diese Operation einige Male, so gelingt es, alle gelöste Substanz in rechte Krystalle zu verwandeln. Löst man diese Krystalle wieder auf und berührt die übersättigte Lösung mit einem losen Stückchen eines linken Krystalls, so sind alle sich absetzende Krystalle linke. Dasselbe gilt von denen, die man nach Concentration der Lösung und abermaliges Berühren erhält, so dafs die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen lediglich linke Krystalle giebt, die man wiederum gänzlich in rechte verwandeln kann, wenn man die vorhergehenden Operationen wiederholt. Man erhält somit nach Belieben die eine oder die andere dieser beiden Krystallspecies. [1])

1) Aehnliches bemerkt Hr. G. in einer früheren Notiz (*Compt. rend T. LXIII*, (1868) *p.* 843) vom traubensauren Natron-Ammoniak. Eine übersättigte Lösung dieses Doppelsalzes, mit einem rechten Krystall berührt, gab nur rechte Krystalle, mit einem linken berührt, nur linke.

Aufser den dem ameisensauren Strontian analogen Substanzen giebt es andere, wie das chlorsaure Natron, welche dem kubischen System angehören, aber vermöge des Daseyns einer Hemiëdrie von beiden Graden, in Gestalt unsymmetrischer Körper auftreten. Die Lösungen des chlorsauren Natrons, welche wie die des ameisensauren Strontians unwirksam sind, liefern beim Abdampfen oder Erkalten Krystalle beiderlei Arten fast zu gleichen Gewichtstheilen, welche, getrennt aufgelöst, wiederum ein Gemenge von rechten und linken Krystallen geben. Allein während beim ameisensauren Strontian die hemiëdrischen Flächen sich leicht nachweisen lassen, ist es oft schwierig, sie bei den Krystallen des chlorsauren Natrons aufzufinden. Nur wirken diese Krystalle, wie Hr. Marbach i. J. 1855 gefunden hat, auf das polarisirte Licht, und die Richtung dieser Wirkung steht in Beziehung zum Sinn der Hemiëdrie. Der Sinn der Drehung der Polarisationsebene des Lichts zeigt also den der molecularen Orientirung im Krystall an. Die Krystalle des chlorsauren Natrons bieten immer parallele Flächen dar, so dafs diese Bestimmung keine Schwierigkeit hat, besonders wenn man eine sehr intensive Lichtquelle benutzt. Mit Drummond'schem Licht und zwei Nicol'schen Prismen als Zerleger und Polarisator kann man leicht den Sinn der Drehung in Krystallen unterscheiden, die nicht mehr als ein Millimeter Dicke haben. Bei Anwendung übersättigter Lösungen von chlorsaurem Natron, konnte ich durch Contact mit einem rechten Krystallstücken durchaus nur rechte Krystalle erhalten und die Operation bis zur Krystallisation der ganzen Flüssigkeit treiben. Durch denselben Proceſs wurden diese rechten Krystalle gänzlich in linke umgewandelt, aus welchen man wiederum ausschliefslich rechte Krystalle bilden konnte, ohne dafs jemals ein einziger Krystall einer anderen Art als die der Flüssigkeit eingepflanzte entstanden wäre.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs in den unwirksamen Lösungen der Körper, die eine nicht überdeckbare Hemiëdrie darbieten, die Erzeugung eines rechten Krystalls nicht

nothwendig die Ablagerung eines linken Krystalls bedingt, und daſs die Gegenwart eines auch noch so kleinen Stückchens eines Krystalls von einer der beiden Arten die Richtung bedingt, nach welcher die Molecüle der gelösten Substanz sich im starren Zustand einstellen. Man begreift übrigens, daſs aus einer sich selbst überlassenen Lösung sich an den Punkten, wo die Temperatur hinlänglich erniedrigt ist, unterschiedslos rechte und linke Krystalle absetzen, welche Krystallisationscentra werden.

## XV. *Notiz über das Torsionselektrometer von Kohlrausch; von E. Gerland in Leiden.*

In Bd. CXXXIII, S. 537 ff. dieser Annalen [1]) sind von mir Zahlen mitgetheilt worden, aus denen sich ergab, daſs sich die von Kohlrausch für sein Elektrometer aufgestellte Tabelle II mittelst einer einfachen Interpolationsformel auf das neue Instrument der Poppelsdorfer Akademie übertragen lieſs, während Hr. Avenarius an einem Berliner Instrumente derselben Art die entgegengesetzte Erfahrung gemacht hatte.

Seitdem habe ich Gelegenheit gehabt, die nämliche Tabelle für das Torsionselektrometer der Leidener Hochschule, ein älteres Instrument mit sehr langem Glasfaden, den Kohlrausch noch selbst eingezogen hat, aufzustellen, hier aber nicht jene Tabelle übertragen können. Durch directe Versuche ergab sich vielmehr eine Tabelle II, die von der von Kohlrausch mitgetheilten beträchtlich abweicht. Unglücklicherweise brach bei einer mit dem Instrumente vorgenom-

1) In der angeführten Arbeit ist eine kleine Berichtigung anzubringen. Es müssen auf S. 530 in der letzten $H_1$ überschriebenen Spalte der dort sich findenden Tabelle die Vorzeichen in die entgegengesetzten verwandelt werden.

menen Reinigung bald darauf das Streifchen von den es tragenden Schellacksäulchen ab und mufste neu aufgekittet werden, wobei seine Ebene senkrechter gegen die Schwingungsebene der Nadel zu stehen kam, als diefs früher der Fall gewesen war. Die nun sich ergebende Tabelle II stimmte fast genau mit der Kohlrausch'schen überein; denn während die gröfste Abweichung früher 30,3 Proc. des von Kohlrausch gegebenen Werthes betragen hatte, betrug sie jetzt nur 2,5 Proc.; während bei wachsendem Ausschlagswinkel früher die Werthe der Tabelle II rascher zunahmen, wie bei Kohlrausch, so schwankten sie nun um dieselben hin und her. Lediglich durch die Stellung des Streifchens scheint also die Vergleichbarkeit der Angaben zweier Instrumente bedingt, eine Thatsache, die bei Anfertigung der Elektrometer Berücksichtigung zu verdienen scheint.

Die folgende kleine Tabelle, die die zu vergleichenden Werthe der drei Tabellen I und II nebeneinanderstellt, und deren Einrichtung weiter keiner Erklärung bedarf, wird diefs zur Genüge hervortreten lassen.

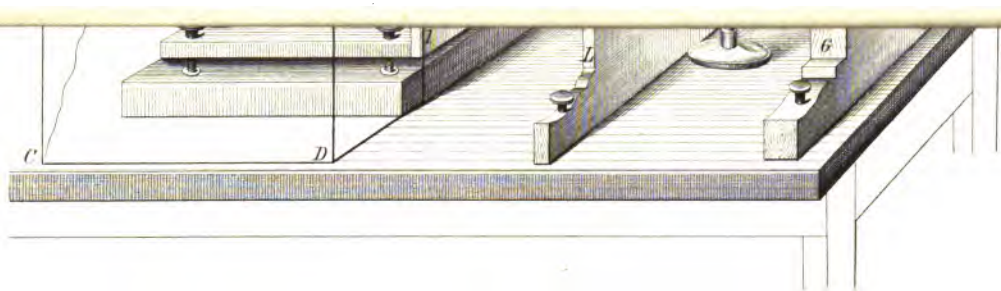
| Ausschlagswinkel | Kohlrausch | | Leidner Instrument | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Vor der Reparatur | | Nach der Reparatur | |
| | Tab. I | Tab. II | Tab. I | Tab. II | Tab. I | Tab. II |
| 5° | 149,2 | 0,58 | 150,00 | 0,58 | 147,05 | 0,58 |
| 10 | 100,0 | 1,00 | 100,00 | 1,00 | 100,00 | 1,00 |
| 20 | 52,68 | 1,94 | 49,19 | 2,02 | 51,92 | 1,96 |
| 30 | 32,13 | 3,06 | 28,93 | 3,22 | 32,40 | 3,04 |
| 40 | 20,76 | 4,39 | 17,62 | 4,76 | 21,49 | 4,31 |
| 50 | 13,45 | 6,10 | 10,71 | 6,83 | 14,15 | 5,96 |
| 60 | 8,70 | 8,30 | 6,66 | 9,49 | 9,16 | 8,09 |
| 70 | 5,39 | 11,40 | 3,75 | 13,67 | 5,35 | 11,35 |
| 80 | 2,38 | 18,33 | 1,40 | 23,89 | 2,14 | 19,33 |

## XVI. *Notizen.*

1. *Meteorsteinfall in Croatien.* — Unter den gewöhnlichen Erscheinungen sind am 22. Mai d. J. Vormittags $10\frac{1}{2}$ Uhr zu Slavetiz, zwischen Agram und dem 4 Meilen südwestlicher gelegenen Jaska, Meteorsteine herabgefallen, von denen indefs bisjetzt nur *einer* aufgefunden ist. Dieser wiegt 124,66 Grm., hat ein spec. Gew. = 3,754, und ist von gleicher Beschaffenheit wie der Stein von Pultusk. Er gehört zu den stark eisenhaltigen Chondriten G. Rose's und besitzt nach Haidinger eine ausgezeichnete meteoritische Tuffstructur. (Anzeiger d. Wiener Acad. No. XVIII, 1868.)

2. *Nöthiges Sauerstoffverhältnifs zum Entzünden glimmender Körper.* — Zu *Neubourg* (*Dep. Orne*) ist ein Brunnen, aus welchem ein Gas entweicht, das 25 bis 63 Proc. Sauerstoff enthält und glimmende Körper zu entzünden vermag. Diefs hat Hrn. Robinet veranlafst zu untersuchen, welches Verhältnifs vom Sauerstoff und Stickstoff noch diese Eigenschaft besitze. Er fand sie nicht bei einem Gemenge von 34 Proc. Sauerstoff, dagegen stets bei einem von 47 Proc. Das Minimum schien ihm wenigstens ein Gehalt von 40 Proc. Sauerstoff seyn zu müssen. (*Compt. rend. T. LXVI, p.* 1344.)

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.



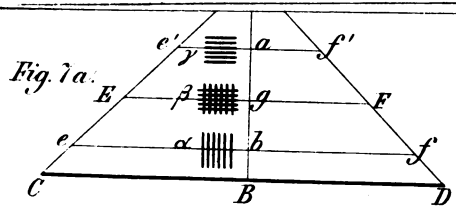




Fig. 7a.

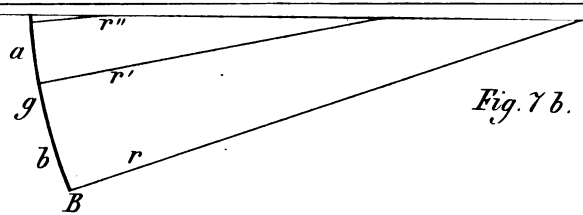



Fig. 7b.

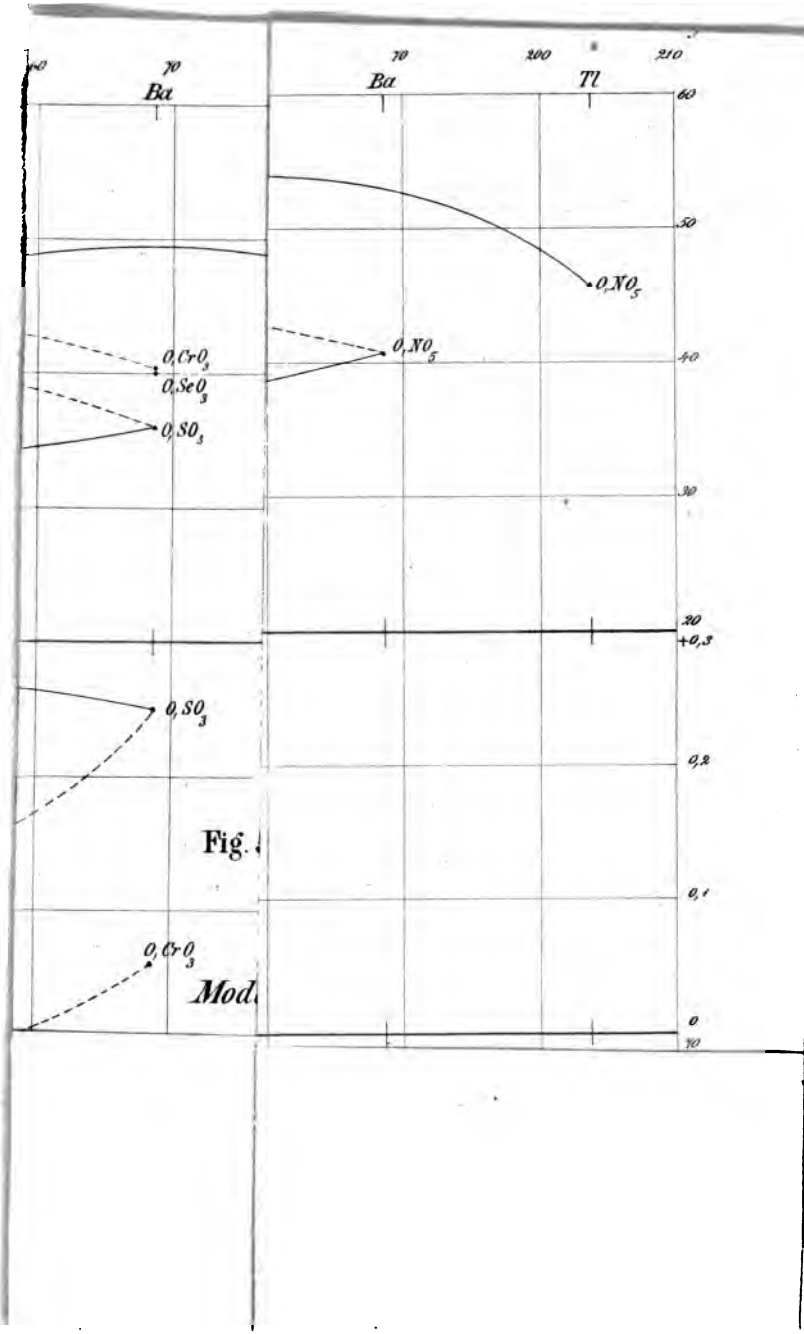
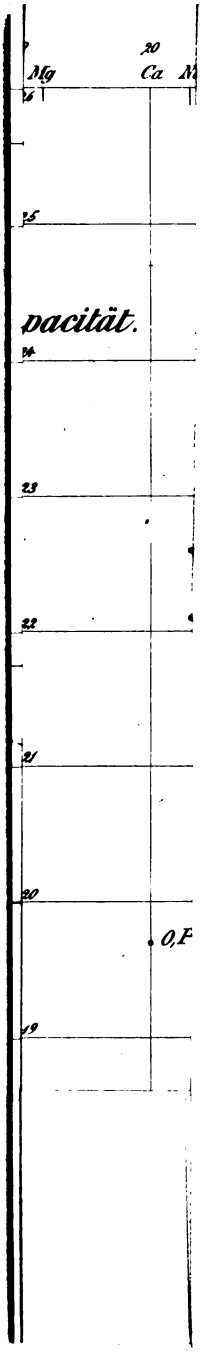

70
Ba
70
Ba
200
Tl
210
60
50
40
30
20
+0,3
0,2
0,1
0
70
$0,NO_5$
$0,CrO_3$
$0,SeO_3$
$0,SO_3$
$0,NO_5$
$0,SO_3$
$0,CrO_3$

Fig.

Mod


20
Mg
Ca
25
pacität.
24
23
22
21
20
19